

Классификация энергетических воздействий по влиянию на структуру и свойства армированных реактопластов

Ирина В. Черемухина¹ cheryomuhina.i@yandex.ru  0000-0002-6306-8905

¹ Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., площадь Свободы 17, Энгельс, Саратовская область, 413100, Россия

Аннотация. Применение различных физических воздействий является экономичным и высокоэффективным направлением регулирования и улучшения характеристик, разрабатываемых в данной работе модифицированных армированных полимерных композиционных материалов. Исследуемые в работе методы энергетических воздействий применяли на стадии пропитки технических нитей различной химической природы олигомерным связующим и отвердителем (при получении препрегов традиционным способом) или раствором связующего и отверждающей системой (при получении препрегов способом слоевого нанесения компонентов) На основании проведенных исследований предложена классификация применяемых методов физической модификации по принципу воздействия энергетических полей. Исследованные способы энергетических воздействий разделены на ориентирующие и энергетически подпитывающие воздействия. К первой группе отнесены обработки, при постоянных магнитном (ПМП) или электрическом полях (ПЭП), и постоянных механических нагрузках. Ко второй группе отнесены энергетические воздействия имеющие волновую природу (энергетически подпитывающие), и к ним отнесены вибрационные, ультразвуковое воздействия, ультрафиолетовое излучение. Методы модификации первой группы способствуют снижению подвижности молекул связующего при отверждении, при этом происходит образование ветвлений полимерных цепей в процессе отверждения, что приводит к преимущественному увеличению разрушающего напряжения при статическом изгибе. Энергетически подпитывающие воздействия, содействуют относительно ускорению процесса линейного роста полимерных цепей при отверждении, который сопровождается образованием более редкосшитой сетчатой структуры, что приводит к преимущественному увеличению ударной вязкости. Из двух конкурирующих процессов при отверждении эпоксидных олигомеров именно этот требует более высокой энергии активации, что подтверждается результатами исследований. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что применяемые в работе способы модификации позволяют не только получать полимерные композиционные материалы с высокими прочностными характеристиками, но и направленно регулировать свойства композитов в зависимости от требований, предъявляемых к изделиям. Ориентирующие способы модификации приводят к упрочнению получаемого полимерного композиционного материала с преимущественным увеличением разрушающего напряжения при статическом изгибе от 20 до 47%. При использовании в технологии получения армированных реактопластов энергетически подпитывающих воздействий преимущественно увеличивается ударная вязкость от 19 до 40%.

Ключевые слова: энергетические воздействия, физическая модификация, постоянное магнитное поле, ультразвуковое воздействие, ультрафиолетовое излучение, олигомерные молекулы, армированные полимерные композиционные материалы, эпоксидное связующее

Classification of energy impacts by their effect on the structure and properties of reinforced reactoplasts

Irina V. Cheremukhina¹ cheryomuhina.i@yandex.ru  0000-0002-6306-8905

¹ Engels Institute of Technology (branch) Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, 17 Svobody Square, Engels, Saratov Region, 413100, Russia

Abstract. The use of various physical influences is an economical and highly effective direction for regulating and improving the characteristics of the modified reinforced polymer composite materials developed in this work. The methods of energy effects studied in this work were used at the stage of impregnation of technical threads of various chemical nature with an oligomeric binder and a hardener (when preparing prepregs by the traditional method) or with a binder solution and a curing system (when preparing prepregs by the method of layered application of components) Based on the conducted research, a classification of the applied methods of physical modification according to the principle of the influence of energy fields is proposed. The studied methods of energy effects are divided into orienting and energetically energizing effects. The first group includes treatments with constant magnetic (PMP) or electric fields (PEP), and constant mechanical loads. The second group includes energy effects that have a wave nature (energetically energizing), and vibration, ultrasonic effects, and ultraviolet radiation are attributed to them. Modification methods of the first group contribute to a decrease in the mobility of binder molecules during curing, while the formation of branches of polymer chains occurs during the curing process, which leads to a predominant increase in the destructive stress during static bending. Energetically energizing effects contribute to the relative acceleration of the process of linear growth of polymer chains during curing, which is accompanied by the formation of a more sparsely cross-linked mesh structure, which leads to a predominant increase in impact strength. Of the two competing processes in the curing of epoxy oligomers, this one requires a higher activation energy, which is confirmed by the results of studies. Analyzing the results obtained, it can be concluded that the modification methods used in the work allow not only to obtain polymer composite materials with high strength characteristics, but also to directly adjust the properties of composites depending on the requirements for the products. Orienting modification methods lead to hardening of the resulting polymer composite material with a predominant increase in the destructive stress during static bending from 20 to 47%. When using energetically energizing influences in the technology of producing reinforced reactoplasts, the impact strength increases mainly from 19 to 40%.

Keywords: energy effects, physical modification, permanent magnetic field, ultrasonic exposure, ultraviolet radiation, oligomeric molecules, reinforced polymer composite materials, epoxy binder

Для цитирования

Черемухина И.В. Классификация энергетических воздействий по влиянию на структуру и свойства армированных реактопластов // Вестник ВГУИТ. 2021. Т. 83. № 2. С. 197–201. doi:10.20914/2310-1202-2021-2-197-201

For citation

Cheremukhina I.V. Classification of energy impacts by their effect on the structure and properties of reinforced reactoplasts. *Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]*. 2021. vol. 83. no. 2. pp. 197–201. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2021-2-197-201

Введение

Поиск новых подходов и способов получения материалов с необходимыми для промышленности свойствами является одной из важнейших проблем современного материаловедения. Эту проблему, нельзя разрешить только синтезом новых полимеров, поскольку в нем имеются принципиальные ограничения, в настоящее время осложненные экономической ситуацией. Поэтому в научных и прикладных исследованиях последних лет сохраняется тенденция к смещению акцента при решении проблем создания материалов с заранее заданными свойствами в сторону модификации свойств традиционных полимеров. Анализ научных публикаций и проводимых в разных странах исследований позволяет утверждать, что модификация полимеров и в настоящее время остаётся одним из приоритетных направлений развития полимерной химии и технологии. Современными задачами в области модификации полимерных матриц являются: повышение жизнеспособности, снижение вязкости, улучшение деформационно-прочностных свойств, тепло-, био- и химической стойкости, повышение диэлектрических свойств, снижение горючести и т. п.

Следует, однако, подчеркнуть, что, несмотря на достаточно высокий уровень разработок данных исследований, существуют проблемы, надежного прогнозирования свойств композитов в процессах модификации полимеров, при создании материалов с необходимыми свойствами и сроками эксплуатации [1]. В связи с вышеизложенным, разработка эффективных технических решений и методов направленного регулирования структуры и свойств полимерных материалов, в том числе и инженерно-строительного назначения, весьма актуальна.

Цель работы – исследование влияния различных методов физических воздействий на кинетические характеристики процесса отверждения, структуру и свойства армированных полимерных композитов.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали эпоксидный олигомер дианового ряда ЭД-20 (ГОСТ 10587–93), эпоксидный компаунд марки К-153 (ТУ-6–05–1584–77), полиэфирную смолу ПН-15 (ТУ 6–05–861–73). В качестве наполнителей использовали: Полиакрилонитрильный технический жгутик (нитрон) – (ТУ-13 – 239–79); Гидратцеллюлозную нить (ВН) (ТУ-6–06–58–79); Поликапроамидную нить (капрон) – (ТУ 15–897–79); Полипропиленовую нить (ПП) – (ГОСТ 26996); Углеродную нить (ТУ-575–13–89); Стекланную нить (СН) –

(ГОСТ 17139–2000); Базальтовую нить (БН) – (ГОСТ 17139–2000).

В опытах контролировали линейную плотность, T/m исходных и пропитанных нитей и степень превращения X , массовые проценты, исходного олигомерного связующего в нерастворимый сетчатый продукт. Величину X определяли методом экстракции золя ацетоном при комнатной температуре. Для сформованных из полученных препрегов материалов по стандартным методикам определяли следующие физико-механические характеристики:

- разрушающие напряжения, $MПа$, при статическом изгибе – $\sigma_{и}$ (ГОСТ 4648–93) и при растяжении – $\sigma_{р}$ (ГОСТ 11262–80) соответственно;
- ударная вязкость $\alpha_{уд}$, $кДж/м^2$ – (ГОСТ 4647–80);
- твердость по Бринеллю H_B , $MПа$ – (ГОСТ 4670–77);
- суточное водопоглощение W , % – (ГОСТ 4650–80);

Результаты и обсуждение

В результате анализа применённых в работе методов энергетического воздействия предложена концепция, объединяющая все изученные в работе методы.

Все изученные в работе способы энергетических воздействий разделены на ориентирующие и энергетически подпитывающие воздействия. К первой группе относятся физические обработки при постоянных механических нагрузках и постоянных магнитных (ПМП) и электрических полях (ПЭП). Ориентирующее действие ПМП основано на взаимодействии собственных магнитных моментов магнитно-анизотропных олигомерных молекул с внешним ПМП, а ориентирующее влияние ПЭП обусловлено взаимодействием полярных сегментов связующего с внешними ПЭП, в результате чего возникают ориентирующие усилия, которые способствуют формированию ориентированной структуры полимера в процессе отверждения.

Формирование ориентированной структуры способствует упрочнению материала в направлении ориентации.

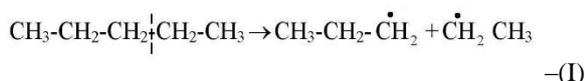
Ко второй группе физических обработок относятся вибрационные обработки (ВО), ультразвуковое воздействие (УЗ), ультрафиолетовое излучение (УФИ). Эти воздействия имеют волновую природу. Поглощение энергии колебаний является дополнительным источником энергии и такие воздействия эквивалентны повышению температуры.

В данной работе изучено влияние кратковременных предварительных физических обработок на кинетику последующего глубокого отверждения препрегов, полученных на основе

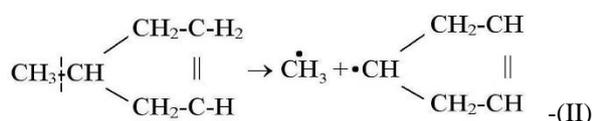
пропитанных олигомерным связующим технических нитей, и на физико-механические характеристики получаемых из этих препрегов материалов.

При отверждении термореактивных смол конкурируют процессы образования золя – это линейный рост цепей и циклизация, и образования геля – ветвление полимерных цепей [2, 17–20].

При линейном росте полимерных цепей в полимерах преобладают вторичные атомы, а в результате ветвления образуются третичные атомы. Известно, что связи при вторичных атомах более прочны, чем связи при третичных атомах. Например, прочность связи С—С при разрыв молекулы пентана по реакции (I) составляет $Q_1 = 342 \text{ КДж/моль}$.



А прочность связи С—С при отщеплении группы CH_3 по реакции (II) составляет $Q_2 = 305 \text{ КДж/моль}$ [3].



Следовательно, при протекании реакции ветвления выделяется меньше теплоты (тепловой эффект Q_2), чем при протекании реакции линейного роста цепей (тепловой эффект Q_1). Используя соотношение, аналогичное соотношению Полани–Семёнова, получаем связь между энергией активации E и тепловым эффектом Q процесса.

$$E = A + B/Q, \quad (1)$$

где A и B – эмпирические константы.

Таким образом, с помощью соотношения (1) можно оценить величины эффективной энергии активации процесса по известным значениям теплового эффекта процесса. Очевидно, что $E_1 > E_2$.

Ориентирующие воздействия (ПЭП, ПМП) снижают подвижность молекул связующего, то есть такие воздействия эквивалентны понижению температуры. К понижению температуры наиболее чувствительны реакции со сравнительно высокими энергиями активации, поэтому под влиянием ориентирующих воздействий происходит относительное замедление процесса линейного роста полимерных цепей, при этом возрастает вклад процессов ветвления. Теоретически ускорение процесса ветвления должно приводить к снижению средней массы межузловых цепей, к повышению модуля упругости при сдвиге и при растяжении, и к соответственному увеличению разрушающего напряжения при статическом изгибе.

Структурным антиподом разрушающего напряжения при статическом изгибе является удельная ударная вязкость, которая должна уменьшаться при сокращении средней массы межузловых цепей (речь идет о материале после точки гелеобразования). Следовательно, ориентирующие воздействия в технологии армированных реактопластов должны приводить к преимущественному увеличению разрушающего напряжения при статическом изгибе, что и подтверждается результатами проведенных испытаний полученных материалов (таблица 1).

Таблица 1.
Влияние конкуренции химических процессов на физико-механические характеристики получаемых материалов

Table 1.
The influence of the competition of chemical processes on the physical and mechanical characteristics of the materials obtained

Вид обработки Type of processing	Наполнитель Filler	* $\Delta\sigma_{и}$, %	$\Delta\sigma_p$, %	$\Delta a_{ул}$, %	ΔH_B , %	ΔW , %
ПЭП	БН	+47	+32	+27	+70	-73
ПМП	ТПАНЖ	+57	+31	+19	+51	-60
ВО	ТПАНЖ	+17	+19	+31	+19	-53
УЗ	БН	+18	+20	+42	+27	-56
УФИ	ТПАНЖ	+15	+21	+40	+24	-67

* – изменения характеристик после модификации относительно значений без модификации/ changes in characteristics after modification relative to values without modification

Физические воздействия второго типа, напротив, приводят к относительному ускорению процесса линейного роста полимерных цепей, который требует более высокой энергии активации [4, 16]. Таким образом, воздействия второго типа должны приводить к преимущественному ускорению линейного роста полимерных цепей, который сопровождается образованием редкосшитой сетчатой структуры, то есть физические воздействия колебательного типа должны оказывать пластифицирующее влияние на продукт отверждения, что подтверждается результатами испытаний получаемых образцов ПКМ (таблица 1). Обработка ультрафиолетовым излучением, ультразвуковым воздействием и вибрационная обработка, приводит к преимущественному увеличению удельной ударной вязкости армированных реактопластов [5, 11–15].

После точки гелеобразования происходит снижение средней массы межузловых цепей, что сопровождается повышением модуля упругости при сдвиге, повышением разрушающего напряжения при статическом изгибе и уменьшением удельной ударной вязкости. Указанная закономерность может нарушаться под влиянием армирующих наполнителей [6, 7–10].

Заключение

Подтвердив теоретические расчёты практическими данными и выявив пределы изменения прочностных характеристик получаемого материала

в результате физической модификации изучаемыми в работе методами, можно получать материалы с заранее запланированными свойствами.

Литература

- 1 Müller M. Hybrid composite materials on basis of reactoplastic matrix reinforced with textile fibres from process of tyres recycling // *Agronomy Research*. 2015. V. 13. №. 3. P. 700-708.
- 2 Kolosov A.E., Kolosova E.P. Functional materials for construction application based on classical and nano composites: production and properties // *Recent Developments in the Field of Carbon Fibers*. 2018. P. 9-31.
- 3 Kolosov A.E. Preparation of nano-modified reactoplast polymer composites. Part 1. Features of used nanotechnologies and potential application areas of nanocomposites (a review) // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2015. V. 51. №. 7. P. 569-573. doi:10.1007/s10556-015-0088-y
- 4 da Silva A.O., de Castro Monsorres K.G., Oliveira S.D.S.A., Weber R.P. et al. Ballistic behavior of a hybrid composite reinforced with curaua and aramid fabric subjected to ultraviolet radiation // *Journal of materials research and technology*. 2018. V. 7. №. 4. P. 584-591. doi: 10.1016/j.jmrt.2018.09.004
- 5 Al-Samhan M. et al. Investigating the Synergetic Effect of Ultraviolet Radiation and Elevated Temperature on Mechanical and Thermal Properties of Glass Fiber-Reinforced Plastic Pipes // *Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice*. 2020. V. 11. №. 1. P. 04019049.
- 6 Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Nanostructured materials preparation via condensation ways. Rotterdam, 2014. P. 13-89.
- 7 Knapčiková L. Surface topography of composite reinforced with fibres from used tyres // *Acta Technologica*. 2018. V. 4. №. 2. P. 29-32. doi:10.22306/atec.v4i2.36
- 8 Ching Y. C. et al. Effects of high temperature and ultraviolet radiation on polymer composites // *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Woodhead Publishing, 2019. P. 407-426. doi: 10.1016/B978-0-08-102290-0.00018-0
- 9 Shi H., Sinke J., Benedictus R. Surface modification of PEEK by UV irradiation for direct co-curing with carbon fibre reinforced epoxy prepregs // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2017. V. 73. P. 51-57. doi 10.1016/j.ijadhadh.2016.07.017
- 10 Nicholas J., Mohamed M., Dhaliwal G.S., Anandan S. et al. Effects of accelerated environmental aging on glass fiber reinforced thermoset polyurethane composites // *Composites Part B: Engineering*. 2016. V. 94. P. 370-378. doi: 10.1016/j.compositesb.2016.03.059
- 11 Румянцев А.Н., Филиппов В.Н. Полимерные композиционные материалы и их применение на практике // *Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки*. 2019. №. 14. С. 116-121.
- 12 Долинская Р.М. Технология и оборудование синтеза и переработки полимеров. 2012.
- 13 Кочуров Д. В. Высокопрочные полимерные композиционные материалы // *Международный студенческий научный вестник*. 2018. №. 5. С. 167-167.
- 14 Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды Виам*. 2015. №. 8.
- 15 Водовозов Г.А., Мараховский К.М., Костромин Н.В., Осипчик В.С. и др. Разработка эпокси-каучуковых связующих для создания армированных композиционных материалов // *Пластические массы*. 2017. №. 5-6. С. 9-13.
- 16 Шершак П. В. Особенности национальной стандартизации методов испытаний полимерных композиционных материалов // *Труды ВИАМ*. 2019. №. 2 (74).
- 17 Роговина С.З., Прут Э.В., Берлин А.А. Композиционные материалы на основе синтетических полимеров, армированных волокнами природного происхождения // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2019. Т. 61. №. 4. С. 291-315.
- 18 Атясова Е.В., Блазнов А.Н., Самойленко В.В. Эпоксидные связующие с повышенной химической стойкостью. Обзор // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2019. №. 12. С. 34-44.
- 19 Молоков М.В. и др. Результаты экспериментальных исследований полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих // *Огарёв-online*. 2014. №. С2 (40).
- 20 Артамонов Д. А. и др. Результаты натурных испытаний полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих // *Огарёв-online*. 2014. №. С2 (40).

References

- 1 Müller M. Hybrid composite materials on basis of reactoplastic matrix reinforced with textile fibres from process of tyres recycling. *Agronomy Research*. 2015. vol. 13. no. 3. pp. 700-708.
- 2 Kolosov A.E., Kolosova E.P. Functional materials for construction application based on classical and nano composites: production and properties. *Recent Developments in the Field of Carbon Fibers*. 2018. pp. 9-31.
- 3 Kolosov A.E. Preparation of nano-modified reactoplast polymer composites. Part 1. Features of used nanotechnologies and potential application areas of nanocomposites (a review). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2015. vol. 51. no. 7. pp. 569-573. doi:10.1007/s10556-015-0088-y

- 4 da Silva A.O., de Castro Monsorens K.G., Oliveira S.D.S.A., Weber R.P. et al. Ballistic behavior of a hybrid composite reinforced with curaua and aramid fabric subjected to ultraviolet radiation. *Journal of materials research and technology*. 2018. vol. 7. no. 4. pp. 584-591. doi: 10.1016/j.jmrt.2018.09.004
- 5 Al-Samhan M. et al. Investigating the Synergetic Effect of Ultraviolet Radiation and Elevated Temperature on Mechanical and Thermal Properties of Glass Fiber-Reinforced Plastic Pipes. *Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice*. 2020. vol. 11. no. 1. pp. 04019049.
- 6 Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Nanostructured materials preparation via condensation ways. Rotterdam, 2014. pp. 13-89.
- 7 Knapčiková L. Surface topography of composite reinforced with fibres from used tyres. *Acta Technologica*. 2018. vol. 4. no. 2. pp. 29-32. doi:10.22306/atec.v4i2.36
- 8 Ching Y. C. et al. Effects of high temperature and ultraviolet radiation on polymer composites. *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Woodhead Publishing, 2019. pp. 407-426. doi: 10.1016/B978-0-08-102290-0.00018-0
- 9 Shi H., Sinke J., Benedictus R. Surface modification of PEEK by UV irradiation for direct co-curing with carbon fibre reinforced epoxy prepregs. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2017. vol. 73. pp. 51-57. doi 10.1016/j.ijadhadh.2016.07.017
- 10 Nicholas J., Mohamed M., Dhaliwal G.S., Anandan S. et al. Effects of accelerated environmental aging on glass fiber reinforced thermoset polyurethane composites. *Composites Part B: Engineering*. 2016. vol. 94. pp. 370-378. doi: 10.1016/j.compositesb.2016.03.059
- 11 Rumyantsev A.N., Filippov V.N. Polymer composite materials and their application in practice. *Bulletin of the Pskov State University. Series: Natural and physical and mathematical sciences*. 2019. no. 14. pp. 116-121. (in Russian).
- 12 Dolinskaya R.M. Technology and equipment for the synthesis and processing of polymers. 2012. (in Russian).
- 13 Kochurov D.V. High-strength polymer composite materials. *International student scientific bulletin*. 2018. no. 5. pp. 167-167. (in Russian).
- 14 Petrov A.V., Doriomedov M.S., Skripachev S.Yu. Technologies for utilization of polymer composite materials (review). *Proceedings of Viam*. 2015. no. 8. (in Russian).
- 15 Vodovozov G.A., Marakhovsky K.M., Kostromina N.V., Osipchik V.S. and other Development of epoxy-rubber binders for the creation of reinforced composite materials. *Plastic mass*. 2017. no. 5-6. pp. 9-13. (in Russian).
- 16 Shershak P.V. Peculiarities of national standardization of testing methods for polymer composite materials. *Proceedings of VIAM*. 2019. no. 2 (74). (in Russian).
- 17 Rogovina S.Z., Prut E.V., Berlin A.A. Composite materials based on synthetic polymers reinforced with natural fibers. *High-molecular compounds. Series A*. 2019. vol. 61. no. 4. pp. 291-315. (in Russian).
- 18 Atyasova E.V., Blaznov A.N., Samoilenko V.V. Epoxy binders with increased chemical resistance. *Review. Adhesives. Sealants. Technologies*. 2019. no. 12. pp. 34-44. (in Russian).
- 19 Molokov M.V. et al. Results of experimental studies of polymer composite materials based on low-viscosity epoxy binders. *Ogarev-online*. 2014. no. C2 (40). (in Russian).
- 20 Artamonov DA et al. Results of field tests of polymer composite materials based on epoxy binders. *Ogarev-online*. 2014. no. C2 (40). (in Russian).

Сведения об авторах

Ирина В. Черемухина к.т.н., доцент, кафедра технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств, Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., пл. Свободы 17, Энгельс, Саратовская область, 413100, Россия, cheryomuhina.i@yandex.ru
 <https://orcid.org/0000-0002-6306-8905>

Вклад авторов

Ирина В. Черемухина написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несет ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Irina V. Cheremukhina Cand. Sci. (Engin.), associate professor, technology and equipment of chemical, oil and gas and food production department, Engels Institute of Technology (branch) Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, 17 Svobody Square, Engels, Saratov Region, 413100, Russia, cheryomuhina.i@yandex.ru
 <https://orcid.org/0000-0002-6306-8905>

Contribution

Irina V. Cheremukhina wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 12/04/2021	После редакции 10/05/2021	Принята в печать 28/05/2021
Received 12/04/2021	Accepted in revised 10/05/2021	Accepted 28/05/2021