

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.12.004

环烯烃共聚物/云母片复合薄膜的制备及性能

刘子萱, 孙友谊, 曹杨, 樊玉瑞, 刘泽民, 刘奇超, 边月豪, 张慧芳

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030000)

摘要: 环烯烃共聚物(COC)是一种非晶热塑性材料。为了研究COC材料的阻隔性能,利用同向双螺旋挤出机,将COC、云母片进行熔融共混,再将复合材料热压成膜,制备了具有高阻隔性能的COC/云母片复合膜。利用傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、热重分析仪等对COC/云母片复合膜进行表征,研究了云母片含量对复合膜力学性能、热性能、疏水性能以及水蒸气阻隔性能的影响。结果表明,复合膜中云母片在COC基体中分散良好;复合膜的热稳定性得到提高;由于无机粒子产生的微/纳米级粗糙度分层结构,复合膜的疏水性在不同掺杂量下有不同程度的提高,在云母片掺杂质量分数为0.5%时最高,接触角为107.106°;在力学性能方面,由于多层结构和团聚现象的出现,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均有所降低,拉伸强度降低了24%,断裂伸长率降低了9.7%;由于云母片层延长水汽扩散路径,复合膜的水蒸气阻隔性能比纯COC膜提高了22.25%。COC/云母片复合膜水蒸气阻隔性能提升明显,为食品包装和医药包装问题提供更加安全的解决方案。

关键词: 环烯烃共聚物;云母片;复合材料;熔融共混;阻隔性能

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)12-0021-06

Preparation and Properties of Cycloolefin Copolymer/Mica Sheet Composite Films

Liu Zixuan, Sun Youyi, Cao Yang, Fan Yurui, Liu Zemin, Liu Qichao, Bian Yuehao, Zhang Huifang

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030000, China)

Abstract : Cyclic olefin copolymer (COC) is a kind of amorphous thermoplastic material. In order to study the barrier properties of COC, COC/mica copolymer composite with high barrier properties were prepared by melting and blending using a co-directional double helix extruder, and then the composites were hot pressed into films. The COC/mica composite film was characterized by Fourier infrared detector, X-ray diffractometer and thermogravimetric analyzer, and the effects of mica content on the mechanical properties, thermal properties, hydrophobic properties and water vapor barrier properties of the composite film were studied. The results show that the mica film is well dispersed in the COC matrix. The thermal stability of the composite film is improved. Due to the micro/nano level roughness layered structure produced by inorganic particles, the hydrophobicity of the composite film increases with different doping amounts, and the highest contact Angle is 107.106° when the doping amount of mica sheet is 0.5%. the tensile strength and elongation at break of the composite film decreased by 24% and 9.7% due to the appearance of multi-layer structure and agglomeration phenomenon. The water vapor barrier performance of the composite film is 22.25% higher than that of the pure COC film because the mica film extends the water vapor diffusion path. The water vapor barrier performance of COC/mica composite film has been significantly improved, providing a safer solution for food packaging and pharmaceutical packaging problems.

Keywords : cyclic olefin copolymer ; mica sheet ; composite material ; melt blending ; barrier property

近年来,我国塑料包装行业快速发展,在食品、农业以及生物医疗等方面得到广泛应用^[1]。环烯烃共聚物(COC)是一种新型热塑性材料,是乙烯和降冰片烯的共聚物,具有光学透明性、高成型性以及

基金项目: 山西省基础研究计划联合资助项目(太重)(TZLH20230818009),山西省成果转化项目(202204021301049),山西省科技创新团队专项基金项目(202204051001006),阳泉市重点研发计划项目(2023JH055)

通信作者: 孙友谊,教授,主要研究方向为纳米功能复合材料

收稿日期: 2023-10-10

引用格式: 刘子萱,孙友谊,曹杨,等.环烯烃共聚物/云母片复合薄膜的制备及性能[J].工程塑料应用,2023,51(12):21-26.

Liu Zixuan, Sun Youyi, Cao Yang, et al. Preparation and properties of cycloolefin copolymer/mica sheet composite films[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12): 21-26.

高玻璃化转变温度(T_g)^[2]。与其他聚合物相比,COC具有优异的耐化学性以及高的生物相容性,且吸水率低,环烯烃聚合物的吸水性与聚碳酸酯(PC)相比低75%,与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)相比低90%^[3]。因此COC在水汽阻隔方面的应用被广泛关注。

为了提高聚合物的阻隔性能,学者们探索了很多方法,主要包括多层复合法、表面改性法和纳米材料复合法等^[4]。在之前的工作中,Lai等^[5]利用还原氧化石墨烯与COC复合,水蒸气透过率相比纯COC膜降低21%;Bae等^[6]因金属有机框架(MOF)材料具有特殊的多孔结构,内表面积大,有很好的水清除能力,用溶液法将其和COC材料溶解沉积在聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基体,水蒸气透过率提高了80%。但是这两种方式中,石墨烯、MOF材料原料昂贵,大规模制备不易实现。

Saravanan等^[7]以氨基硅烷改性层状有机硅酸盐作为纳米填料与COC复合,以提高其热学、力学和防潮阻隔性能,研究发现,当黏土负载质量分数为2.5%时,水蒸气阻隔率提高了40%;Sánchez等^[8]以层状硅酸盐(如黏土等)为分散相,利用熔融共混法将低密度聚乙烯和COC复合,用吹塑的方式成膜,水汽阻隔率提升了7%;Zhang等^[9]利用共挤工艺制备了多层高密度聚乙烯、聚丙烯和环烯烃共聚物的复合物,结果表明,随着材料层数增加,水蒸气阻隔率增加了83%,但材料相容性差;Theelen等^[10]利用少量氮气与六甲基二硅氧烷(HMDSO)通过设计的新型介质阻挡放电(DBD)等离子体微型反应器将疏水层沉积在COC材料表面,达到一定水汽阻隔的作用。以上原材料易得,但其中用到的溶液法、吹塑法、沉积法等不环保,耗时长且操作复杂,不适合大规模生产。

基于之前的研究工作,提出了一种原料易得、操作简单、成本低廉的新思路。将云母片作为COC基体的填充剂,与COC熔融共混、热压成膜,来提高材料的水汽阻隔性能。云母片在基体内部会提供大的表面积和高纵横比,有效地加强了基础聚合物界面,形成微观致密的保护层,使小分子在聚合物中的扩散路径急剧增加从而提高聚合物的气体阻隔性能。探究掺杂不同含量云母片的COC复合材料的性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

COC:6013 F-04, T_g 为137℃,密度为1 020 kg/

cm³,熔体体积率(MVR)为1 cm³/10 min,德国Topas Advanced Polymers公司;

云母: $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$,38 μm,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

半永久型脱模剂:JD-909A,东莞市佳丹脱模剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥箱:DZF-6096型,上海一恒科学仪器有限公司;

双螺杆挤出机:PSHJ-20型,江苏新达科技有限公司;

平板硫化仪:TY-7006A 20T型,江苏天源试验设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS 50型,美国尼高力仪器公司;

热重(TG)分析仪:TGA/DSC 3+型,美国梅特勒-托利多集团;

X射线衍射(XRD)仪:TD 3500型,山东通达科技有限公司;

接触角测试仪:DSA 100型,德国KRUSS公司;

水蒸气透过率测试仪:BASIC 301型,济南兰光机电技术有限公司。

1.3 COC/云母片复合薄膜的制备

将云母片和COC树脂放入鼓风干燥箱中60℃干燥4 h,用适量的云母片和COC树脂混合均匀倒入双螺旋挤出机,进行第一次挤出,得到掺杂10%云母的COC样品。将掺杂10%云母的COC样品母料造粒以及干燥4 h,和适量的COC树脂混合,进行第二次挤出,得到四个云母含量不同比例(0.5%,1%,2%,3%)的样品,配方见表1。

表1 COC/云母共混质量分数 %

材料	COC0	COC0.5	COC1	COC2	COC3
COC	90	95	90	80	70
COC10	0	5	10	20	30
云母	10	0	0	0	0

在试验过程中,料筒温度从进料区到输送段、压缩段、计量段及机头的温度分别为180,210,230,250,240,230℃。挤压后水冷、风干,对样条进行造粒处理并干燥,得到小颗粒。将小颗粒放入真空干燥箱,在适当温度下进行高温真空熔融,一定时间后,取出样品放入涂覆有脱模剂的模具中,在平板硫化仪上进行热压,得到一定厚度(300 μm)的薄膜。复合薄膜被标记为COCX,其中X为基质中云母片的质量分数(X=0%,0.5%,1%,2%和3%)。

复合薄膜的光学照片如图1所示,由图1可知,纯COC膜透光率较好,在掺杂云母颗粒之后,透光率降低,且随着云母掺杂量的增加,颜色逐渐变黄。

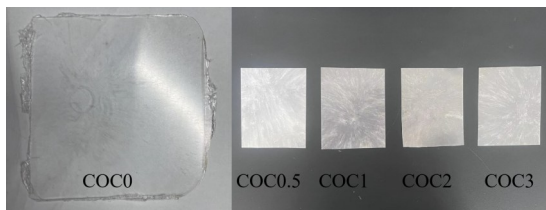


图1 复合薄膜光学图

1.4 测试及表征

(1) FTIR分析。扫描范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(2) XRD分析。采用XRD技术,在 40 kV 和 30 mA/min 的扫描速率下分析了复合薄膜的插入/或剥离行为。扫描角度为 $10^\circ\sim 70^\circ$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。根据XRD数据,通过布拉格定律公式计算层间距。

(3) SEM分析。将样品表面喷金处理,加速电压为 20 kV ,观察材料的断裂面形貌。

(4) TG分析。将样品干燥后分别称取一定量的样品,在 50 mL/min 的氮气流速下从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $650\text{ }^\circ\text{C}$,来测定复合薄膜的热稳定性。

(5)接触角测试。为了准确确定水接触角,每个样品在5个不同位置测量并取平均值。

(6)复合薄膜力学性能测试。在进行机械测试之前,样品在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 。拉伸研究采用微量拉伸测试机,按照GB/T1040-2006进行,测试速度为 2 mm/min ,研究其拉伸强度和断裂伸长率,每个掺杂量的样品测试5个样品,并取平均值。

(7)复合薄膜水蒸气透过率测试。水蒸气透过率测试:按照GB/T26253-2010测试,由仪器读出水蒸气透过量,利用公式(1)计算出水蒸气透过率 W :

$$W = (P_2 - P_1) \times S \times t / Q \quad (1)$$

式中: W 表示水蒸气透过率,单位 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; P_2 和 P_1 分别表示两侧水蒸气压力,单位 Pa ; S 表示样品面积,单位为 m^2 ; t 表示测试时间,单位 d ; Q 表示水蒸气透过的质量,单位 g 。

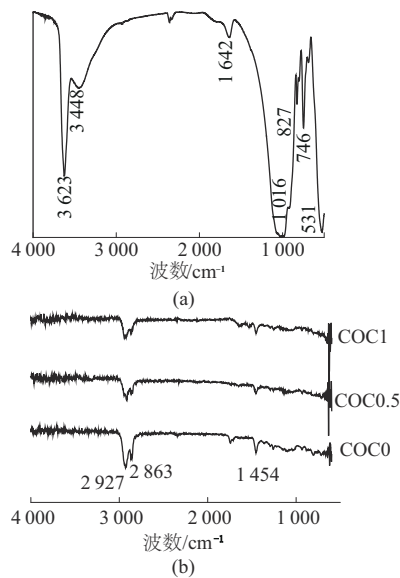
2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

将纯云母片进行FTIR分析,测试结果如图2a所示, $3\,623$, $3\,448\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,642\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应于结构羟基—OH的振动和吸附水中H—O键的伸缩振动、弯曲振动; $1\,016$, 827 cm^{-1} 和 531

cm^{-1} 处的吸收峰分别是Si—O键的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动; 746 cm^{-1} 处的吸收峰是Al—O—Si键的伸缩振动^[11]。

COC及部分复合材料在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的FTIR光谱如图2b所示。COC由降冰片烯和乙烯共聚而成,在 $1\,744\text{ cm}^{-1}$ 处观察到与降冰片烯单元中环变形相关的吸收峰。很明显,COC含有一定水平的分离降冰片烯,并通过FTIR光谱证实。位于 $2\,863\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,927\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带分别是 SP^3 杂化C—H键对称和不对称伸缩振动。 $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 处显示的IR峰对应于—CH₂的弯曲振动^[12]。

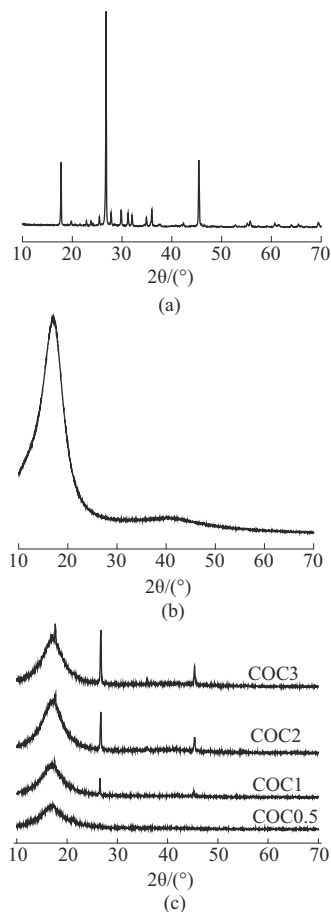


a—纯云母片;b—COC复合材料

图2 云母片和COC复合材料的红外光谱图

2.2 XRD分析

为了探究云母片的含量对COC材料结晶的影响,因此对材料做了XRD测试。图3a是云母片的XRD图。从图中观察得知,云母片在 $2\theta=17.76^\circ$, 26.78° , 45.4° 处存在尖锐的衍射峰,这是云母片的特征峰;图3b为纯COC膜的XRD图,从图3b中可以看出,纯COC薄膜在 $2\theta=16.69^\circ$ 的地方有一个面包峰,峰值后方趋于平缓,是其特征峰,说明COC材料是非结晶材料^[13]。图3c为不同掺杂浓度的COC复合膜的XRD图。可以观察到COC复合膜中存在云母片的特征峰,说明复合膜中,云母片和COC混合得很均匀。此外,观察图3c,对比不同含量的COC复合膜发现,随着云母片含量增加, $2\theta=16.69^\circ$ 和 17.76° 的峰逐渐融合且峰值越来越高,衍射峰强度不断增加,这是由于云母片的异相成核作用,其含量增加促使COC复合材料的结晶。



a—云母片;b—COC膜;c—不同掺杂浓度的COC复合膜
图3 云母片和不同掺杂浓度的COC复合膜的XRD图

2.3 SEM分析

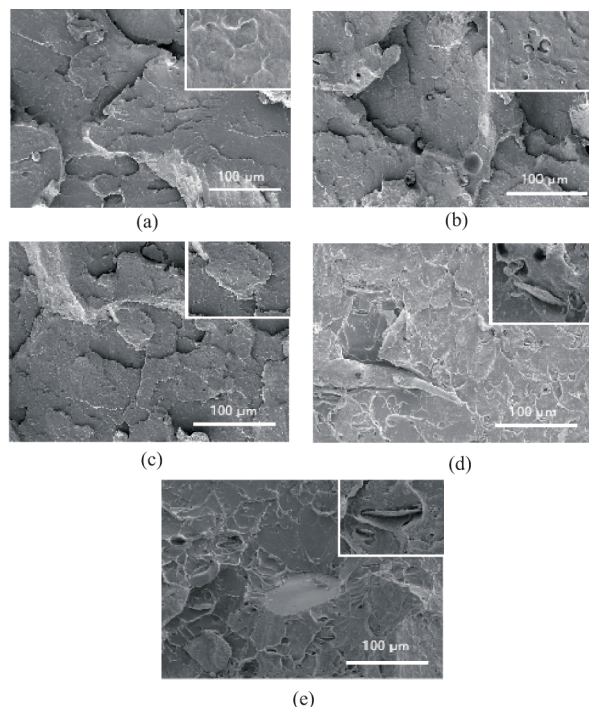
为了研究云母在COC树脂中的分散状态以及云母用量对COC复合材料性能的影响,对复合材料断面进行冷萃并进行SEM分析。图4为复合材料断面的不同倍率SEM照片。

图4a为纯COC膜的SEM图,由图可以看出,纯COC膜表面光滑,基质分散均匀平整,呈现出连续相结构;图4b~图4e分别是COC0.5, COC1, COC2, COC3膜。由图可以看出,随着云母片用量的增加,断面的表面平整度降低,表面出现完整的云母颗粒,界面的表面平整度降低,表面出现完整的云母颗粒,界面较为清晰,应为沿晶断裂。

随着云母用量的增多,复合膜出现特征性的层状结构,这与力学测试的结果基本吻合,云母片用量的增加,降低了复合共混组分的黏度,使得材料表面产生较多凸起及层状结构,产生界面脱黏、颗粒拔出等现象,在COC基质中出现相分离,界面性能较差,给复合材料的拉伸强度带来不利影响。

2.4 TG分析

为了表征COC复合膜的热稳定性,对其进行



a—纯COC膜;b—COC0.5膜;c—COC1膜;d—COC2膜,e—COC3膜
图4 不同掺杂浓度的COC复合膜的SEM图

TG分析。从图5的TG图谱中可以看出,样品从常温加热至100℃的失重为自由水的蒸发。不同含量云母片的COC复合材料的TG曲线几乎重合,这说明各样品的分解速率相差很小,少量云母片对COC复合材料的热稳定性影响不大,但还是可以看得出云母含量分别为0.5%,1%,2%,3%的样品分解速率呈下降趋势,说明,复合膜比纯聚合物具有稍高的热稳定性。

将失重20%和失重50%两点的连线与基线延长线的交点定义为分解温度,从图5中可以看出,各样品的起始分解温度为400℃左右,分解温度为455℃,所有样品在400~490℃之间的失重率为95%左右,这是由于COC树脂在受热过程中分解。

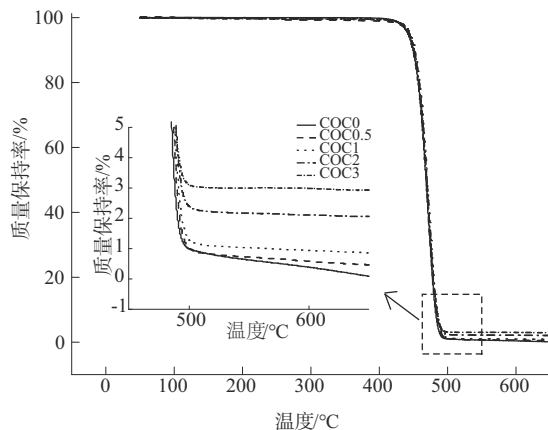


图5 不同掺杂浓度的COC复合膜的TG曲线

含云母片的各样品最终残余量分别为 0.46%, 0.86%, 2.05%, 2.91%, 与各复合材料中所含的云母片含量相符。

2.5 液体润湿性分析

控制表面疏水性的主要因素有两个:一是降低表面的表面自由能值,二是在表面产生微/纳米级粗糙度^[14]。在本试验中,云母片掺杂入COC材料中,在COC表面形成一层由无机粒子产生的微/纳米级粗糙度分层结构,纯COC膜和复合膜的表面润湿性如图6和表2所示,掺杂云母片的COC复合材料的接触角普遍大于纯COC膜,且角度大于90°,表明复合膜的疏水性更好。

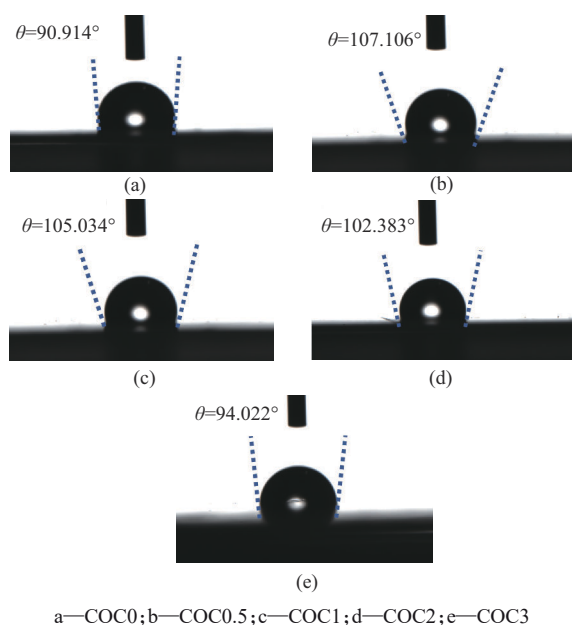


图6 不同掺杂浓度的COC复合膜的接触角图片

由表2可以看出,随着云母片的加入,复合膜的表面润湿性缓慢降低,这是因为云母片含量越多,团聚现象出现得越多,导致材料表面粗糙度高于微/纳米级,接触角降低。

表2 不同掺杂浓度的COC复合膜的接触角值

样品	接触角/(°)
COC0	90.914
COC0.5	107.106
COC1	105.034
COC2	102.383
COC3	94.022

2.6 力学性能测试

采用万能试验机对COC/云母复合膜进行拉伸强度测试,不同含量云母的COC复合膜的拉伸强度如图7a所示。观察图7a得出,随着云母含量的增加,COC复合膜的拉伸强度由31.46 MPa逐渐降低

至23.85 MPa,原因有两点:一是云母片掺入后形成了多层结构且云母和COC材料出现了相分离;二是随着云母含量的增多,发生了团聚现象,形成了二次粒子,导致晶体粒径变大,使得拉伸强度降低。同时,如图7b所示,云母片属于无机刚性材料,随着刚性材料的增加,断裂伸长率会降低,并且云母片的加入让COC材料的结晶度增加、交联度增大,不可避免地破坏分子链的柔顺性^[15],所以,随着云母片含量的升高,断裂伸长率由8.56%下降至7.73%。

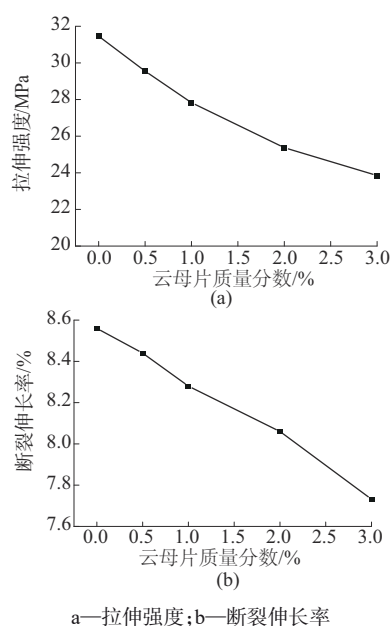


图7 不同掺杂浓度的COC复合膜的拉伸性能

2.7 水汽阻隔测试

表3为不同掺杂浓度的复合材料的水蒸气透过率。从表3中可以看出,在不掺杂云母片时,COC复合膜水蒸气透过率为0.568 5 g/(m²·day)。随着云母片含量增加,云母/COC复合膜水蒸气透过率呈现下降再趋于平衡的趋势。图8为不同掺杂浓度的复合材料的水蒸气透过率。从表3和图8可以看出,在同一时间段内,云母片越多,水汽阻隔效果越好。当云母片质量分数为3%时,复合膜的水蒸气透过率达到最低,为0.442 0 g/(m²·day),相比纯COC下降22.25%。云母/COC复合膜水蒸气阻隔性能的提升,主要归因于具有较大长径比的云母的片层剥离分散在基体中,极大地延长水蒸气分子的扩散路径,扩散系数下降^[16]。

3 结论

COC材料在医用卫生材料、光学材料、电学材料等领域具有广泛的应用^[17]。在此项研究中,通过将云母片作为COC基体中的填充剂,有效地提高了

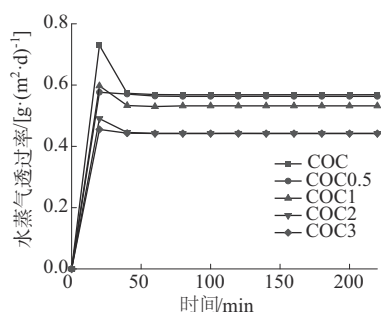


图8 不同掺杂浓度的复合材料的水蒸气透过率

表3 不同掺杂浓度的复合材料的水蒸气透过率 g/(m²·day)

样品	0~20 min	21~40 min	41~60 min	61~80 min
COC0	0.729 8	0.573 2	0.569 0	0.568 5
COC0.5	0.576 6	0.570 7	0.564 1	0.563 3
COC1	0.597 6	0.533 3	0.529 9	0.532 2
COC2	0.490 6	0.445 6	0.442 2	
COC3	0.455 2	0.442 9	0.442 0	

复合材料的水蒸气阻隔性能。在云母片和COC材料熔融共混形成高聚物的过程中,云母片和COC成功地均匀分散开,并且在分散过程中存在插层行为,这种行为导致层间距扩大,结晶度变大,使得材料热稳定性增加,同时由于团聚、界面分离等原因使得材料的力学强度、断裂伸长率有所降低,在云母片填充COC材料的过程中,有效地阻挡了水、氧的扩散,相对于纯COC膜来说,水蒸气透过率降低了22.3%。使得材料有望成为食品、医疗等行业产品的包装用材料。

参考文献

- [1] Malwade M, Chaudhari R, Sharma L, et al. In situ synthesis of Ag NPs in the galactomannan based biodegradable composite for the development of active packaging films[J]. Journal of Polymer Engineering, 2022, 42(6):554-562.
- [2] Saravanan S, Ramamurthy P C, Madras G. Effects of temperature and clay content on water absorption characteristics of modified MMT clay/cyclic olefin copolymer nanocomposite films: Permeability, dynamic mechanical properties and the encapsulated organic device performance[J]. Composites Part B: Engineering, 2015(73):1-9.
- [3] Nunes P S, Ohlsson P D, Ordeig O, et al. Cyclic olefin polymers: Emerging materials for lab-on-a-chip applications[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2010, 9:145-161.
- [4] 吴起达. 环烯烃聚合物改性及其阻隔性能研究[D]. 杭州: 浙江科技学院, 2023.
Wu Qida. Modification of cyclic olefin polymers towards high barrier properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Science and Technology, 2023.
- [5] Lai C L, Fu Y J, Chen J T, et al. Composite of cyclic olefin copolymer with low graphene content for transparent water-vapor-barrier films[J]. Carbon, 2015, 90:85-93

- [6] Bae Y J, Cho E S, Qiu F, et al. Transparent metal - organic framework/polymer mixed matrix membranes as water vapor barriers[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(16):10 098-10 103.
- [7] Saravanan S, Ramamurthy P C, Madras G. Effects of temperature and clay content on water absorption characteristics of modified MMT clay/cyclic olefin copolymer nanocomposite films: Permeability, dynamic mechanical properties and the encapsulated organic device performance[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 73:1-9.
- [8] Sánchez-Valdes S, Ramírez-Vargas E, Ramos de Valle L F, et al. Physical and mechanical properties of linear low-density polyethylene/cycloolefin copolymer/layered silicate nanocomposite[J]. Polymer Composites, 2016, 37(11):3 167-3 174.
- [9] Zhang G, Lee P C, Jenkins S, et al. The effect of confined spherulite morphology of high-density polyethylene and polypropylene on their gas barrier properties in multilayered film systems[J]. Polymer, 2014, 55(17):4 521-4 530.
- [10] Theelen M, Habets D, Staemmler L, et al. Localised plasma deposition of organosilicon layers on polymer substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 211:9-13.
- [11] Wang Y, Liu Q, Zhen Z C, et al. Effects of mica modification with ethylene - vinyl acetate wax on the water vapor barrier and mechanical properties of poly-(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(26). DOI:10.1002/app.50610.
- [12] Gopanna A, Mandapati R N, Thomas S P, et al. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis[J]. Polymer Bulletin, 2019, 76(8):4 259-4 274.
- [13] El Fissi L, Vandormael D, Houssiau L, et al. Surface functionalization of cyclic olefin copolymer (COC) with evaporated TiO₂ thin film[J]. Applied Surface Science, 2016, 363:670-675.
- [14] Doganci M D. Fabrication of superhydrophobic transparent cyclic olefin copolymer (COC)-SiO₂ nanocomposite surfaces[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(14). DOI: 10.1002/app.50145.
- [15] 王玲维. COC用量对HDPE/COC复合材料的性能影响研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(9):73-76.
Wang Lingwei. Study on the effect of COC content on the properties of HDPE/COC composites[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(9):73-76.
- [16] 赵正柏, 袁聪聪. 具有耐水解性的水汽阻隔涂层的制备及研究[J]. 上海涂料, 2019, 57(6):1-6.
Zhao Zhengbai, Yuan Congcong. Preparation and research of a water vapor barrier coating with good hydrolysis resistance[J]. Shanghai Coatings, 2019, 57(6):1-6.
- [17] 曲树璋, 王伟. 环烯烃共聚物材料应用的研究进展[J]. 石油化工, 2022, 51(4):477-484.
Qu Shuzhang, Wang Wei. Research progress on the application of cyclic olefin copolymer[J]. Petrochemical Technology, 2022, 51(4):477-484.