

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.014

CF 增强聚三氟氯乙烯复合材料加工工艺

温家亮¹, 翟英文², 崔俞¹, 张春梅¹, 张煜曼¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 南京军区驻济南地区军代室, 济南 250031)

摘要: 采用复合挤出和压制相结合的方法探讨碳纤维 (CF) 增强聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 复合材料的加工工艺, 该方法减少成型过程中产生的缺陷, 提高复合材料的物理性能。通过改变 CF 的长度、挤出方式、塑化时间, 研究了不同条件下所制得的复合材料的力学性能和表面状况。结果表明, 短切 CF 复合材料性能均一性好, 而长 CF 不利于复合材料整体性能的提高。经对不同工艺试验结果分析, 采用螺杆小、长度相对较短的双螺杆挤出机, PCTFE 分解少, 短切 CF 在料筒经过的距离短, 剪切损失小, 补强效果明显, 压缩强度及压缩弹性模量明显提高。塑化时间为 90 min, 保压时间为 100 min, 采用真空压制时, 试样的力学性能和表面状况达到最佳状态。

关键词: 碳纤维; 聚三氟氯乙烯; 挤出; 真空压制; 加工工艺; 性能

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0058-04

Processing Technology of CF Reinforced Polychlorotrifluoroethylene Composite

Wen Jialiang¹, Zhai Yingwen², Cui Yu¹, Zhang Chunmei¹, Zhang Yuman¹

(1. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China;

2. Nanjing Military Representative Office in Jinan, Jinan 250031, China)

Abstract: A combination of extrusion and compression method was used to explore the carbon fiber (CF) reinforced polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) composite processing technology, the method reduced the defects in the molding process, improved the physical properties of composites. The mechanical properties and surface condition of the prepared products under different conditions were studied by changing the length of CF, extrusion method and plasticizing time. The experimental results show from the performance data, chopped fiber sample performance uniformity. While the long CF is not conducive to the overall performance of the product. Analysis of the results of different processes, using a small screw, the length is relatively short twin screw extruder, PCTFE is less decomposed, chopped fiber in the barrel through the short distance, shear loss is small, reinforcing effect is obvious, compressive strength and compressive modulus of elasticity are significantly improved. The results show that plasticizing time is 90 min, holding time is 100 min, the use of vacuum suppression, the mechanical properties of products and surface conditions achieve the best condition.

Keywords: carbon fiber; polychlorotrifluoroethylene; squeeze out; vacuum suppression; processing technology; performance

聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 是一种含氟量 49% 的结晶型氟共聚物, 是典型的热塑性高分子材料, 熔点为 212 ~ 217 °C, 压缩强度大, 硬度高, 蠕变小, 具有塑料中最小的水汽透过率和极低的透气性, 同时又有耐超低温的优良性能, 可在 -196 ~ 125 °C 长期使用。一般应用于性能要求较高的化工设备、绝缘电缆、无线电器、电容器和耐热或耐低温的配件等, 采

用喷塑的方法可用于制备防腐的涂料和薄膜^[1-4]。

PCTFE 经纤维增强后, 强度、模量、耐冲击性、耐蠕变性、耐疲劳性及尺寸稳定性等都得以全面提高, 可拓宽其应用领域, 同时提高极端工况条件下构件的可靠性^[5]。

但由于 PCTFE 本身加工熔程较短, 且具有结晶速度快的特性^[6], 经纤维增强后熔体黏度增大, 采用

通讯作者: 温家亮, 高级工程师, 主要从事密封、阻尼材料及制品的研究 E-mail: 18660145322@163.com

收稿日期: 2017-11-10

引用格式: 温家亮, 翟英文, 崔俞, 等. CF 增强聚三氟氯乙烯复合材料加工工艺 [J]. 工程塑料应用, 2017, 46(1):58-61, 69.

Wen Jialiang, Zhai Yingwen, Cui Yu, et al. Processing technology of CF reinforced polychlorotrifluoroethylene composite[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1):58-61, 69.

注射工艺后材料容易分解,在其内部易产生缩孔等不密实的缺陷;若采取热压的方法,由于热导率大,易产生分层、纤维结团、流痕明显等缺陷。

笔者采用复合挤出和压制相结合的方法来探讨碳纤维 (CF) 增强 PCTFE 复合材料的加工工艺,以减少成型过程中产生的分层、缩孔、流痕等缺陷,提高复合材料的力学性能和表面状况^[7-8]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCTFE 树脂:M-300H,日本大金 (DAIKIN) 公司;

CF:T-700,日本东丽株式会社。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机 1:HAAKE-TW100 型,德国哈克公司;

双螺杆挤出机 2:SE27HP-40D 型,德国莱斯公司;

高速混合机:SHR-10A 型,江苏白熊集团;

箱式电阻炉: SX2-5-12 型,上海实验电炉厂;

扫描电子显微镜 (SEM):QUANTA200 型,捷克 FEI 公司;

电子万能试验机:RGT-10A,深圳瑞格尔仪器有限公司;

真空压机:P-V-100-2RT-2-PCD 型,磐石油压工业有限公司。

1.3 试样制备

首先通过制备 1[#]~6[#] 试样,考察 CF 的长短对复合材料性能的影响;然后通过制备 7[#]~10[#] 试样,选择最优的挤出工艺;最后通过制备 11[#]~16[#] 试样,确定最终的复合挤出和压制相结合的加工工艺参数。

(1) 1[#],2[#],3[#] 试样的制备。

将 PCTFE 树脂烘干并将 CF 切成 6~10 mm 的短切 CF。将烘干后的 PCTFE 树脂、短切 CF 及其它改性剂混合均匀^[9],采用双螺杆挤出机 1 进行挤出,检查挤出机正常后,按表 1 中所列的参数设定挤出机加热温度,当料筒温度达到工艺要求后需保温 20~30 min 方可开始挤出。

表 1 试样挤出工艺参数

温度 / °C				主机转速 / (r·min ⁻¹)
I	II	III	机头	
100~130	200~220	220~240	250~270	100

调整螺杆转速为 100 r/min。先从挤出机料筒中加入少量的纯 PCTFE 树脂,待挤出口模开始出现熔融的物料时,再加入 PCTFE 树脂和 CF 混合料。

挤出后料条经冷却后牵引至切料机切成粒料。

将模具放入 250℃箱式电阻炉内预热。30 min 后将模具型腔表面擦拭干净后放入称量好的粒料,再次放入 250℃箱式电阻炉内加热预塑 90 min。

将模具移至真空压机上,闭合模具;抽真空,放气 2~3 次后保压,保压压力为 15~20 MPa。保压 100 min 后,开启模具,取出试样。

(2) 4[#],5[#],6[#] 试样制备。

直接将未经切断的 CF 长丝与 PCTFE 树脂共混挤出,其余工艺与制备 1[#],2[#],3[#] 试样相同。

(3) 7[#],8[#],9[#],10[#] 试样制备。

将 PCTFE 树脂烘干;将 CF 切成 6~10 mm 的短切 CF。

将烘干后的 PCTFE 树脂、短切 CF 及其它改性剂混合均匀。

7[#] 试样不经共混挤出直接压制,其余试样挤出工艺见表 2。8[#],10[#] 采用螺杆挤出机 1 进行挤出,该挤出机螺杆短。9[#] 试样采用挤出机 2 进行挤出,该挤出机螺杆长。

表 2 试样挤出工艺参数

试样 编号	温度 / °C				主机转速 / (r·min ⁻¹)
	I	II	III	机头	
8 [#]	100~130	200~220	220~240	250~270	50
9 [#]	100~130	200~220	220~240	250~270	50
10 [#]	100~130	200~220	220~240	250~270	250

模压成型的步骤与 1[#],2[#],3[#] 试样相同。

(4) 11[#]~16[#] 试样制备。

将 PCTFE 树脂烘干并将 CF 切成 6~10 mm 的短切 CF。

将烘干后的 PCTFE 树脂、短切 CF 及其它改性剂混合均匀。然后按照 8[#] 试样的挤出工艺进行挤出。

将模具放入 250℃箱式电阻炉内预热。预热 30 min 后将模具型腔表面擦拭干净,放入称量好的粒料,再次放入 250℃箱式电阻炉内加热预塑。

将模具移至真空压机上,闭合模具,抽真空,放气 2~3 次后保压,压力为 18 MPa。保压后,开启模具,取出试样。具体压制工艺如表 3 所示。

表 3 试样压制工艺参数

试样 编号	塑化时间 / min	压力 / MPa	是否 抽真空	保压时间 / min
11 [#]	30	18	是	100
12 [#]	60	18	是	100
13 [#]	90	18	否	100
14 [#]	90	18	是	60
15 [#]	120	18	是	100
16 [#]	90	18	是	100

1.4 性能测试

复合材料的拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 100 mm/min;

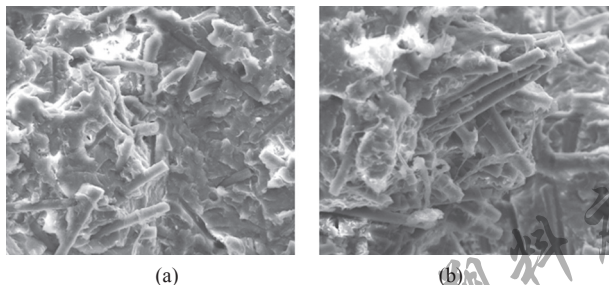
复合材料的压缩性能按 GB/T 1041-1992 测试,压缩速率为 1 mm/min;

断面形貌由 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 CF 长度对复合材料工艺及性能的影响

图 1 为不同 CF 长度的复合材料断面 SEM 照片。从 SEM 照片可以看出,短切 CF 在共混过程中分布较均匀,纤维之间可以交叉缠绕在一起,形成网状;而长 CF 容易相互纠缠产生料团,交错形成网状的情况减少。



a—填充短切 CF 的复合材料;b—填充长 CF 的复合材料

图 1 不同的 CF 长度的复合材料断面 SEM 照片

表 4 为不同 CF 长度制备的试样力学性能。由表 4 可以看出,短切 CF 试样的性能均一性好,而长 CF 虽然有助于提高试样的拉伸性能,但数据离散性大,各向异性比较显著,不利于试样整体性能的提高。这一点从试样的外观也可以看出。图 2 为长 CF 填充 PCTFE 的试样表面外观。由图 2 看出,长 CF 试样存在着明显的流痕,这是因为长 CF 容易定向形成平行束状或团状堆积在一起,不利于 PCTFE 树脂的混合均匀,导致试样内部性能差异较大^[10]。

表 4 不同 CF 长度制备的试样力学性能

项目	短切 CF 的试样			长 CF 试样		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸强度 / MPa	56.3	59.7	58.0	74.1	80.7	42.8
压缩强度 / MPa	117	121	105	81.5	80.8	78.3
压缩弹性模量 / GPa	7.99	8.73	8.34	4.42	4.76	4.90



图 2 长 CF 填充 PCTFE 的试样表面外观

2.2 共混挤出对试样性能的影响

(1) 未经挤出直接压制的 7[#] 试样。

图 3 为未经挤出直接压制的 7[#] 试样的照片。

由图 3 可见,将短切 CF 与 PCTFE 树脂及其它助剂在高速混合机内搅拌,将搅拌后的共混料直接进行压制成型,发现纤维易结团,在树脂中分散不均匀,制备的试样表面不平整、易发生分层现象、试样性能分散度大。

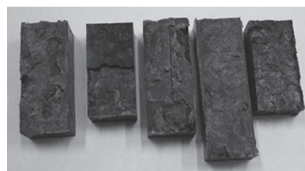


图 3 未经挤出直接压制的 7[#] 试样

(2) 挤出工艺对试样性能的影响。

通常情况下螺杆组合方式应提供高剪切以促进物料分散效果,而对 PCTFE 树脂,高剪切组合方式,一方面造成熔体输送困难,另一方面在微环境中产生高剪切热难以通过冷却系统导出,造成树脂分解,因此,在增强 PCTFE 的制备中,螺杆结构采取的是较温和剪切的组合方式。

PCTFE 熔体黏度高,输送困难,采取低螺杆转速有利于提高熔体输送效果,同时也可减少剪切热的生成。表 5 为不同挤出工艺制备的试样力学性能。

表 5 不同挤出工艺制备的试样力学性能

项目	8 [#]	9 [#]	10 [#]
拉伸强度 / MPa	62.1	63.2	57.9
压缩强度 / MPa	116.6	88.5	95.4
压缩弹性模量 / GPa	8.6	5.9	6.1

由表 5 可看出,采用螺杆小、长度相对较短的双螺杆挤出机 1、低转速的工艺制得的 8[#] 试样的拉伸强度达到 62.1 MPa,压缩强度达到 116.6 MPa,压缩弹性模量为 8.6 GPa,力学性能最好。这是由于 PCTFE 分解少,短切 CF 在料筒经过的距离短,剪切损失小,补强效果明显,压缩强度及压缩弹性模量明显提高^[11]。

2.3 压制成型工艺的确定

由于 PCTFE 是热塑性工程塑料,不能采取类似聚四氟乙烯的冷压成型再集中烧结的工艺,需采用热压成型的方法。PCTFE 热导率低,熔体黏度高,即使是在熔融状态,其黏度仍然达到 $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,而且加工温度与分解温度接近,造成工艺窗口狭窄,需要高温、高压成型。

在工艺探索过程中发现,将经过预热的改性粒料放入模具的过程中,模具降温速度快,虽然试样表面较光亮平整,但试样内部却没有完全熔融,易出现分层等缺陷。

为了克服以上的缺点,采用压制工艺制得了 11[#]

~16[#] 试样。

试验过程中,取不同塑化时间的粒料进行压制,测得 11[#]~16[#] 试样力学性能见表 6。从表 6 可以看出,16[#] 试样的拉伸强度达到 62.1 MPa,压缩强度达到 118.2 MPa,压缩弹性模量为 9.2 GPa,力学性能达到最佳。制得此试样的工艺:塑化时间为 90 min,保压时间为 100 min,采用真空压制。

表 6 不同压制工艺制备的试样力学性能

项目	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]
拉伸强度 /MPa	32.2	43.5	60.1	40.2	57.9	62.1
压缩强度 /MPa	61.7	67.8	94	83.8	101	118.2
压缩弹性模量 /GPa	4.24	5.23	7.24	3.18	8.19	9.2

图 4 为不同压制工艺制备的试样外观图。由图 4 可看出,11[#] 试样、12[#] 试样因塑化时间不足,试样表面存在明显的熔接痕;13[#] 试样因 PCTFE 树脂热导率低,传热性不好,未采用真空压制,上表面存在气泡;14[#] 试样由于保压时间短造成表面粘模,试样在脱模过程中撕裂破坏,15[#] 试样因塑化时间长导致材料分解腐蚀模具,造成试样表面有细小的凸起;16[#] 试样塑化时间为 90 min,试样表面外观最好,与表 6 所列的力学性能最好相符。

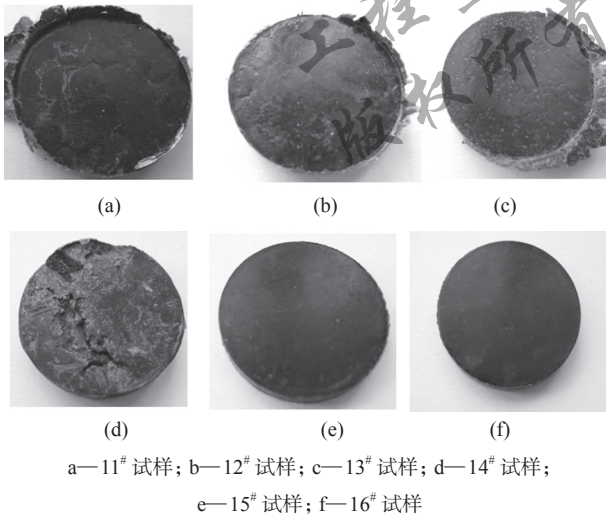


图 4 不同压制工艺制备的试样外观图

经过工艺优化,确定最终的压制工艺过程包括加热塑化和定型两个阶段,加热塑化是先在箱式电阻炉内进行初步预热,然后在真空压机上进行压制,冷却后脱模,真空压机可以使塑化阶段在真空条件下进行,排除粒料间的气体、提高试样的致密性。

3 结论

CF 增强 PCTFE 复合材料具有高强度、高模量、耐冲击性、耐蠕变性、耐疲劳性及尺寸稳定性好等特点,但由于其本身熔体黏度大,加工熔程短,结晶速

度快等原因,造成成型困难、性能难以保障。通过对 CF 增强 PCTFE 成型工艺的研究,得到以下结论:

(1) 采用短切 CF 进行增强改性,在共混过程中分布较均匀,纤维之间可以交叉缠绕在一起,形成网状,试样性能均一性好。

(2) 采用螺杆短、低转速的挤出工艺, PCTFE 分解少,短切 CF 在料筒经过的距离短,剪切损失小,补强效果明显,压缩强度及压缩弹性模量明显提高。

(3) 采用塑化时间为 90 min,保压时间为 100 min,真空压制时,试样的力学性能最好,外观达到最佳状态。

由此可见,采用复合挤出和压制相结合的成型工艺,可消除分层、缩孔、流痕等缺陷,提高 CF 增强 PCTFE 复合材料的性能和表面状况。

参考文献

- [1] 马振彦,李文双. 聚三氟氯乙烯的性能与应用[J]. 有机氟工业, 2005(4):11-13.
Ma Zhenyan, Li Wenshuang. Performance and application of polychlorotrifluoroethylene[J]. Organo-Fluorine Industry, 2005(4):11-13.
- [2] 韦昌佩. 聚三氟氯乙烯树脂[J]. 有机氟工业, 1998(3):5-11.
Wei Changpei. Polychlorotrifluoroethylene resin[J]. Organo-Fluorine Industry, 1998(3):5-11.
- [3] 宋健,张传吉,张万里. 聚三氟氯乙烯聚合工艺研究进展[J]. 浙江化工, 2013(3):1-4.
Song Jian, Zhang Chuanji, Zhang Wanli. Advances in polymerization of polychlorotrifluoroethylene[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2013(3):1-4.
- [4] 杨志生,贾丽霞,陶伟. 纤维长度对树脂基复合材料模压制品的影响[J]. 制造技术研究, 2008(5):20-23.
Yang Zhisheng, Jia Lixia, Tao Wei. Effect of fiber length on resin-based composites[J]. Manufacturing Technology Research, 2008(5):20-23.
- [5] Roh I J, Ramaswamy S, Krantz W B, et al. Poly(ethylenechlorotrifluoroethylene) membrane formation via thermally induced phase separation (TIPS)[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 362(1/2):211-220.
- [6] Argasinski J K, Loosbergh M E. Long-term performance of a fluoropolymer-lined process vessel[J]. Materials Performance, 2009, 48(10):28-32.
- [7] Costa L M M, Bretas R E S, Filho R G. Characterization of β -PVDF films prepared at different conditions[J]. Polimeros, 2009, 19(3):183-189.
- [8] 冯钠,毛薇薇,谷宇. 改性聚三氟氯乙烯共混体系结构与性能[J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(3):11-14.
Feng Na, Mao Weiwei, Gu Yu. Structure and properties of modified polychlorotrifluoroethylene blends[J]. Modern Plastics Processing

(下转第 69 页)

同时向中心移动,通过导柱导套精确定位,吹气杆从瓶口部分插入,通入压缩气体吹涨瓶坯得到油瓶制品^[14-15]。瓶口嵌块上的切坯刃口与吹嘴的外径形成刀口使制品与型坯分离。开模时,两瓣凹模同时向外分开,脱出制品;挤出机上的机械手将制品夹持至切边模中,在合模过程中,气缸推动切边模切除制品上部、底部和把手内余料,开模时取出制品。

5 结语

设计了容量为 500 mL 的油瓶挤出吹塑、切边模具,重点介绍了吹塑模具的结构特点。实际生产表明,采用此吹塑、切边、切坯、冷却系统模具成型,效果好,切边模具动作稳定,生产出的塑料件壁厚均匀,表面轮廓清楚、光滑,能够进行大批量生产。

参考文献

- [1] 杨秉源. 吹塑模具三大要素的分析[J]. 塑料科技, 1988, 16(6):32-35.
Yang Bingyuan. Analysis of the three elements of the blow mould[J]. Plastics Science and Technology, 1988, 16(6):32-35.
- [2] 范玉, 钟兴, 范佳琦. 汽车音响塑料件模具设计及成型工艺优化研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 43(12):76-80.
Fan Yu, Zhong Xing, Fan Jiaqi. Automobile audio plastic parts research on mold design and molding process optimization[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 43(12):76-80.
- [3] 王艳芳, 何震海, 郝连东. 中空吹塑[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Wang Yanfang, He Zhenhai, Hao Liandong. Blow molding[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [4] 徐百平, 何亮, 孔萍, 等. 塑料挤出成型技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011.
Xu Baiping, He Liang, Kong Ping, et al. Plastics extrusion molding technology[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2011.
- [5] 何亮, 曾雪东. 洗发水瓶挤出吹塑模具设计[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(8):72-74.
He Liang, Zeng Xuedong. Design of extrusion blow mould for shampoo bottle[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(8):72-74.
- [6] 范玉, 范佳琦, 黄继战. 汽车 CD 面板成型工艺优化设计[J]. 中国塑料, 2016, 30(6):102-107.
Fan Yu, Fan Jiaqi, Huang Jizhan. Optimization design of automotive CD panel molding process[J]. China Plastics, 2016, 30(6):102-107.
- [7] 黄虹, 王海民, 邱方军, 等. 塑料油箱挤出吹塑成型工艺与模具设计[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(11):68-71.
Hang Hong, Wang Haimin, Qiu Fangjun, et al. Plastic tank extrusion blow molding process and mold design[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):68-71.
- [8] 范玉, 孙智. 塑料盖板热流道注塑模具设计[J]. 塑料科技, 2015, 43(9):60-63.
Fan Yu, Sun Zhi. Design of hot runner injection mold for plastic cover[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(9):60-63.
- [9] 佟克伟, 王潮忱. 基于 ANSYS 的饮料瓶吹塑模具的优化设计[J]. 科技经济导刊, 2017(13):95-97.
Tong Kewei, Wang Chaochen. Optimization design of blow mold for beverage bottle based on ANSYS[J]. Science and Technology Economic Guide, 2017(13):95-97.
- [10] 范玉, 张君伟, 赵阳培. 音响面板热流道注射模具设计[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(8):73-76.
Fan Yu, Zhang Junwei, Zhao Yangpei. Acoustic panel hot runner injection mold design[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):73-76.
- [11] 邱丽雅, 何炳. 白酒壶挤出型坯模具设计[J]. 龙岩学院学报, 2016, 34(5):82-85.
Qiu Liya, He Bing. White jug extrusion parison die design[J]. Journal of Longyan University, 2016, 34(5):82-85.
- [12] 秦超, 肖志林. 吹塑模具的基本结构及材料选用[J]. 塑料包装, 2015, 24(5):37-40.
Qin Chao, Xiao Zhilin. Introduction to the basic structure of the mold and selection of mold material of hollow blow molding[J]. Plastic Packaging, 2015, 24(5):37-40.
- [13] 邱建成, 何建领. 汽车塑料风管 3D 吹塑成型技术[J]. 塑料包装, 2017, 27(13):58-62.
Qiu Jiancheng, He Jianling. 3D blow molding technology of automobile plastic air duct[J]. Plastic Packaging, 2017, 27(13):58-62.
- [14] 黄继战, 范玉, 仇文宁, 等. 基于 UG NX 的汽车音响面板注塑模具设计[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(9):81-87.
Huang Jizhan, Fan Yu, Qiu Wenning, et al. Design of injection mould for car audio panel based on UG NX[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(9):81-87.
- [15] 冷波. 塑料油箱挤出吹塑成型工艺与模具设计[J]. 科学技术创新, 2016(12): 53.
Leng Bo. Plastic tank extrusion blow molding process and mold design[J]. Scientific and Technological Innovation, 2016(12):53.

(上接第 61 页)

and Applications, 2015, 27(3):11-14.

- [9] Kang S J, Park Y J, Bae I. Printable ferroelectric PVDF / PMMA blend films with ultralow toughness for low voltage non-volatile polymer memory[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(17):2 812-2 818.
- [10] Ray S, Easteal A J, Cooney R P, et al. Structure and properties of

melt-processed PVDF / PMMA polyaniline blends[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(2 / 3):829-838.

- [11] 刘昭, 胡武利, 王苏民. 聚三氟氯乙烯制品力学性能初步研究[J]. 火箭推进, 2010, 36(4):42-44.
Liu Zhao, Hu Wuli, Wang Sumin. Mechanical properties of polychlorotrifluoroethylene products[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2010, 36(4):42-44.