J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 31, No. 1. March, 2014. 143~150
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2014.31.1.143

초임계 공정을 이용한 폴리에틸렌옥사이드/클레이 나노복합체 제조

김용렬† · 정현택

†대진대학교 화학공학과, 호주 울릉공 대학교, 지능형 고분자연구 센터
(2014년 3월 11일 접수; 2014년 4월 2일 수정; 2014 4월 2일 채택)

Fabrication of poly(ethylene oxide)/clay nanocomposites using supercritical fluid process

Yong-Ryeol Kim† · Hyeon-Taek Jeong

†*Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon, 487-711, Korea*
Intelligent Polymer Research Institute, University of Wollongong,
Wollongong, NSW 2522, Australia
(Received March 11, 2014 ; Revised April 2, 2014 ; Accepted April 2, 2014)

요 약 : 최근 낮은 표면장력, 높은 확산계수, 가스와 같은 낮은 점도, 그리고 액체와 유사한 밀도를 갖는 초임계 유체의 장점을 이용하여 여러 가지 물질의 합성이나 응용 공정에 초임계 유체를 이용하고 있다. 초임계 유체를 이용하여 복합체 제조 시 기존의 용융공정에 비해서 분자들의 움직임이 활발하게 이루어 질 수 있어서 물성의 향상을 기대할 수 있다. 또한 클레이가 고농도로 함유된 마스터 배치를 쉽게 제조할 수 있으며, 기존의 유기 용매를 사용하여 복합체를 제조할 때보다 잔존 용매를 쉽게 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 초임계 이산화탄소를 이용하여 폴리에틸렌옥사이드/클레이 나노복합체를 제조하였다. 또한 본 연구의 목적은 초임계 상태에서 분자들의 활발한 움직임을 기대할 수 있으므로 고분자가 용해되고 클레이 층상으로 효과적으로 삽입되어 복합체의 열적 특성 및 다른 여러 가지 물성을 증가시키는 데 있다. 복합체 제조 후 XRD, TGA, 그리고 DSC를 이용하여 복합체의 특성을 분석 했다. 그 결과 용융방법으로 제조한 복합체보다 열 안정성이 향상되었으며, 클레이 층상 거리도 더 많이 벌어짐을 확인할 수 있었다.

Abstract : Recently, supercritical fluid process has been widely used in material synthesis and processing due to their remarkable properties such as high diffusivity, low viscosity, and low surface tension. Supercritical carbon dioxide is the most attractive solvent owing to their characteristics including non-toxic, non-flammable, chemically inert, and also it has moderate critical temperature and critical pressure. In addition, supercritical carbon dioxide would dissolve many small organic molecules and most polymers. In this study, we have prepared the poly

†Corresponding author
(E-mail: yrkim@daejin.ac.kr)

(ethylene oxide)/clay nanocomposites using supercritical fluid as a carbon dioxide. Commercialized Cloisites-15A and Cloisites-30B used in this study, which are modified with quaternary ammonium salts. The nanocomposites of polymer/clay were characterized by XRD, TGA and DSC. Poly (ethylene oxide)/clay nanocomposites by supercritical fluid show higher thermal stability than nanocomposites prepared by melt process. In addition, supercritical fluid process would be increased dispersibility of the nanoclay in the matrix.

Keywords: nanocomposite, supercritical process, poly(ethylene oxide), carbon dioxide, clay

1. 서 론

나노복합체 소재는 기존 마이크로 소재의 한계를 극복하며 시너지 효과를 기대할 수 있는 신소재로 나노기술과 고분자 공학이 결합되어 탄생된 미래형 신소재로서, 클레이나 탄소재료 등의 물질을 수지 중에 3차원 중 어느 하나 이상의 나노미터 스케일이 되도록 분산시켜 만든 복합체이다. 나노복합체의 최대 특징은 분산상의 함량이 매우 낮음에도 불구하고 분산상의 크기가 매우 미세하여 입자의 전 표면적이 상대적으로 크며 입자 간 거리가 극히 짧다는 점이다. 이러한 결과 연속상, 즉 매트릭스와 입자 사이 또 입자와 입자 사이의 상호 작용이 현저히 증대되고, 이로부터 계면에너지의 현저한 증가를 얻게 된다. 이러한 계면에너지의 증가는 안정한 분산 조건의 획득을 어렵게 하는 반면에 종래의 복합체에서는 보이지 않던 물성의 비약적 상승을 가져온다. 나노복합체의 장점으로는 기존의 충전제 또는 강화제의 입자크기(일반적으로는 μm 이상)를 나노 스케일까지 분산시켜 기존에 비해 표면적을 극대화하여, 투입량을 최소화함으로써 첨가제 투입으로 인한 물성저하를 막는데 있으며, 기존 수지의 내충격성과 기타 물성의 손실 없이도 강도나 내마모성 등의 기계적 성능과 전기적 성능을 한층 높이는 데 있다. 특히, 얇은 박막 형태로 분산된 충전제 등이 일종의 차단막 역할을 하여 기존 범용수지에서 볼 수 없는 뛰어난 차단효과를 나타내기도 한다[1-3].

최근 초임계 공정을 이용하여 기존 공정을 대체하는 연구가 급격히 증가하여 기존 용매의 단점인 낮은 효율, 환경에의 악영향 또는 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 혁신기술로서 초임계 공정이 주목받고 있다. 특히 식품공업, 의약품공업 등의 분야에서 고품질의 제품생산이나 효율향상은 물론 환경보존이나 에너지 절약 관련 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 최근에는 초임계 반응의 영역이 넓혀져 많은 연구가 활발히 진행되고 있다[4-9]. 초임계 유체 중 이산화탄소는 친환경적이며, 가격이 저렴하고, 불연소성이라는 장점을 꼽을 수 있다[10]. 게다가 낮은 점도와 표면 장력이 zero인 점으로 인하여 기존의 액체 용매 사용 시 나타나던 문제점이 나타나지 않게 되었다. 이러한 독특한 초임계 이산화탄소를 이용하여 고분자의 블랜드 등 여러 가지 연구가 진행 중이며 앞으로도 무한한 잠재력을 가지고 있는 분야로 대두되고 있다[11-14].

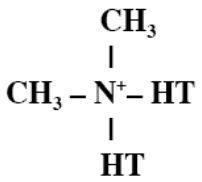
그러나 초임계 공정을 이용하여 나노복합체를 제조하는 연구는 미국의 노스캐롤라이나 대학의 초임계 전문가들이 나노복합체를 제조해 본 논문 이외에는 연구가 발표된 적이 거의 없다[15-18]. 본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 폴리에틸렌옥사이드를 용해시킨 후 초임계 상태에서의 활발한 분자 운동으로 인해 나노 크기의 클레이 판상 사이에 삽입되는 것을 기대하며 나노복합체를 제조하여 보았다. 또한, 폴리에틸렌옥사이드/클레이 복합체를 제조함에 있어서 초임계 공정의 장점을 확인하기 위해서 용융공정으로 복합체를 제조하여 그 물성을 비교해 보았다.

2. 실 험

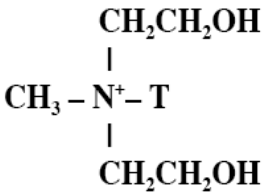
2.1. 폴리에틸렌 옥사이드/클레이 나노 복합체 제조

폴에틸렌옥사이드/클레이 나노복합체를 제조하기 위하여 용매로서 이산화탄소를 사용하였으며, 고분자로는 초임계 유체인 이산화탄소에 잘 녹는 폴리에틸렌옥사이드(M_w=100,000 Aldrich)를 사용하였다. 그리고 클레이는 소디움 몬모릴로나이트와 유기화제로 처리된 Cloisite 15A와 Cloisite 30B를 사용하였다. Cloisite 15A는 소수성이 강한 유기화 클레이이며, Cloisite 30B는 친수성이

강한 유기화 클레이이다. Fig. 1은 Cloisite 15A와, Cloisite 30B에 유기화 처리 시 사용된 유기화제의 구조식이다.



(a) Cloisite 15A



(b) Cloisite 30B

Fig. 1. Structure of organic modifiers of the clay [HT ; hydropenated tallow, T; tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)]

먼저 150 ml 의 반응기 안에 폴리에틸렌옥사이드와 클레이를 넣어주고 공기가 통하지 않도록 밀봉하였다. 그 다음 고성능 펌프를 이용하여 반응기 안으로 용매로 사용할 이산화탄소를 70 bar 까지 채운 후 반응기의 온도를 상온에서 70℃까지 올려주었다. 이때 반응기를 상온에서 70℃로 올려줌으로 인해 압력을 200 bar 까지 상승시킬 수 있었다. 반응기 안의 이산화탄소가 200 bar, 70℃에 도달하면 미리 반응기 안에 넣어둔 마그네틱 바를 이용하여 2시간 동안 반응기 안에 있는 폴리에틸렌옥사이드와 클레이를 교반시켜 폴리에틸렌옥사이드를 초임계 상태에서 용해시켰다. 2시간 동안 교반시킨 후 반응기를 냉각시켜 고분자를 석출시켰다. 반응기의 냉각 과정이 끝나면 배출 밸브를 통하여 반응기 안의 이산화탄소를 천천히 배출시킨 후 반응기 안의 고형물을 수거하였다. 먼저 충분히 건조시킨 소디움 몬모릴로나이트와 분자량이 100,000 g/mol인 폴리에틸렌옥사이드를 상온에서 약 1분간 분말혼합기를 사용하여 혼합시켰다. 분말들이 혼합된 용기를 100℃의 오일에 넣어 폴리에틸렌옥사이드를 용융시켜 폴리에틸렌옥사이드/소디움 몬모릴로나이트 나노복합체를 제조하였다.

2.2. X-선 회절 분석

XRD 분석을 통해 클레이 층상구조 사이의 거리를 측정하였으며, 클레이의 층상 거리는 Bragg's의 법칙 ($d = \lambda/2\sin\theta$)에 따라 XRD 패턴의 001 피크를 이용하여 계산하였다. XRD 분석에는 Mac Science에서 제조한 MXP-18을 사용하였으며, Cukα를 X-ray 소스로 하여 30 kV와 100 mA의 조건과 반사 모드(reflection mode)를 사용하여 측정하였다.

2.3. TEM 분석

폴리에틸렌 메트릭스 내에 클레이의 분산상태를 확인하기 위해서 Phillips 사의 CM 30 TEM을 이용하였으며 (200 kV acceleration voltage), 분석에 필요한 시료는 Reichert-Jung Ultracut E microtome 장비를 이용하여 제조 하였다.

2.3. TGA-DSC 분석

나노복합체의 열 안정성을 확인하기 위해서 TA Instrument사의 thermo gravimetric analyzer (TGA, Q50)를 사용하여, 분당 20℃/min의 승온속도로 질소 분위기 하에서 시편을 30℃에서 700℃까지 가열하면서 열 안정성을 측정하였다. 제조된 나노복합체의 용융온도와 고분자가 효과적으로 클레이 층상으로 삽입되었는지 측정해 보기 위해서 퍼킨엘머사의 differential scanning calorimeter (DSC-7)를 사용하여, 분당 10℃/min의 승온속도로 시편을 30℃에서 200℃까지 가열하여 녹는점을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 구조 분석

Fig. 2는 초임계 공정을 사용하여 제조한 폴리에틸렌옥사이드/소디움 몬모릴로나이트 나노복합체의 XRD 패턴이다. 소디움 몬모릴로나이트 함량을 10 wt%에서 40 wt% 까지 증가시켰을 때의 결과로서 XRD 그래프에서 살펴보면 소디움 몬모릴로나이트의 층상 간격이 1.2 nm에서 폴리에틸렌옥사이드가 삽입됨에 따라 1.8 nm로 벌어진 것을 확인할 수 있었다.

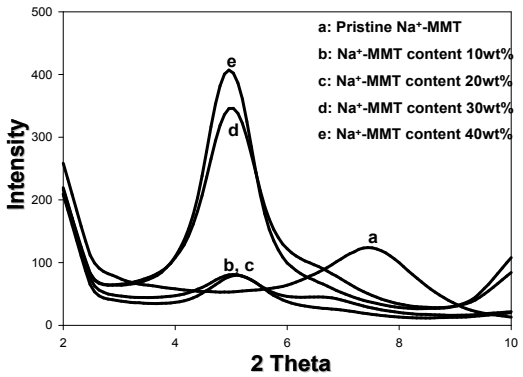
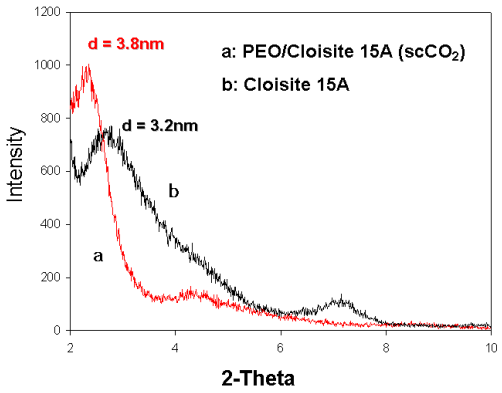
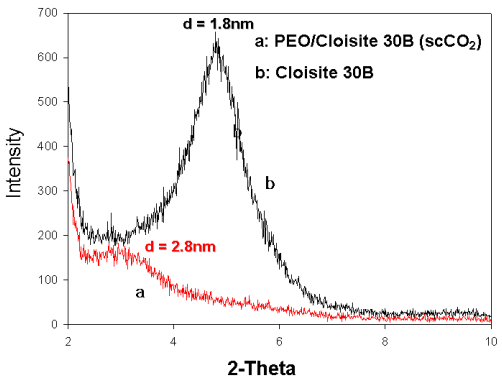


Fig. 2. XRD patterns of the PEO/Na^+-MMT nanocomposites made by supercritical fluid process with different contents of Na^+-MMT.

또한 소디움 몬모릴로나이트의 함량에 상관없이 층상 간격에 변화가 없으며, 피크의 강도에만 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 소디움 몬모릴로나이트의 함량이 20 %까지도 X-ray 강도가 낮게 나오는 것으로 봐서 어느 정도 소디움 몬모릴로나이트가 박리되거나 분산되어 있음을 예상할 수 있으나, 층간 간격이 1.8 nm 이상 벌어지지 않는 것을 봐서 소디움몬모릴로나이트 경우는 초임계 공정을 사용하더라도 클레이를 효과적으로 박리시키기는 어려울 것으로 사료된다. 표면 처리가 되어있지 않은 소디움 몬모릴로나이트를 사용해서는 박리된 나노복합체를 제조하는 것이 어려우므로 상업적으로 판매되는 유기화 클레이를 사용하여 초임계 공정에서 나노복합체를 제조했다. Figure 3에서는 유기화 클레이인 Cloisite 15A와 Cloisite 30B의 XRD 그래프와 이들을 이용하여 제조된 폴리에틸렌옥사이드/클레이 나노복합체의 XRD 그래프이다. Cloisite 15A와 Cloisite 30B를 비교해 볼 때 Cloisite 15A의 유기화제 분자 크기가 크므로 유기화 처리된 클레이 판상의 거리가 3.2 nm 임에 비해 Cloisite 30B의 경우는 클레이 판상 거리가 1.8 nm 밖에 안됨을 알 수 있다.



(a) Cloisite 15A



(b) Cloisite 30B

Fig. 3. XRD patterns of the organo-clay and PEO/organo-clay nanocomposites prepared by supercritical fluid process with organo-clay contents of 40 wt%.

PEO/Cloisite 30B 나노복합체가 PEO/Cloisite 15A 나노복합체보다 x-ray 강도가 낮게 나오는 이유를 확인해 보기 위하여 TEM 으로 클레이 분산 상태를 관찰하여 보았다. Figure 4의 TEM 사진에서 보는 것과 같이 Cloisite 15A를 사용하였을 때에는 대부분의 클레이들이 뭉쳐 있는 것을 확인할 수 있었으나 Cloisite 30B를 사용 하였을 때에는 클레이들이 고루 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Cloisite 30B를 사용한 경우 유기화제에 존재하는 -OH기가 폴리에틸렌옥사이드와의 친화성으로 인하여 많은 양의 폴리에틸렌옥사이드 분자들이 클레이 층상

사이에 삽입되었으며, 매트릭스 내에서 클레이 층들이 분산이 잘되어 나타난 결과라고 사료된다.

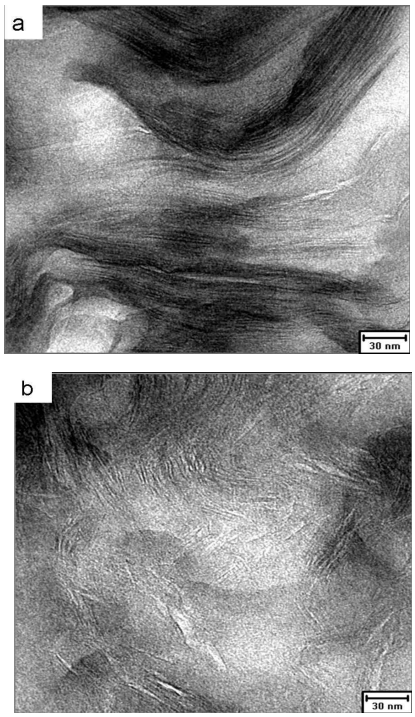
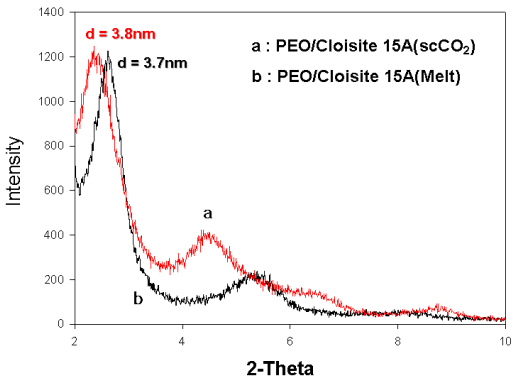
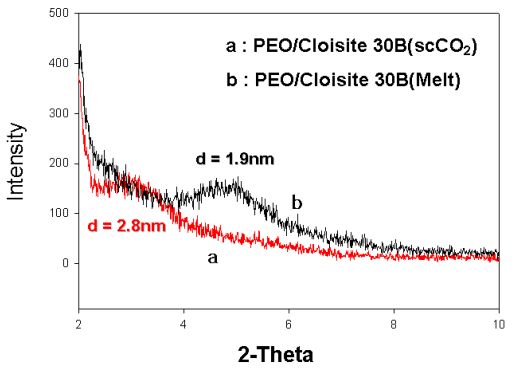


Fig. 4. TEM images of PEO/ogano-clay nanocomposites made by supercritical fluid process (a) PEO/Cloisite 15A (b) PEO/Cloisite 30B.

Fig. 5는 초임계공정으로 제조한 나노복합체와 용융공정으로 제조한 나노복합체의 XRD 그래프이다. 초임계공정과 용융공정을 비교해 보면 유기화 클레이 종류에 관계없이 초임계공정으로 제조된 나노복합체의 층상 간격이 더 벌어진 것을 확인할 수 있었다. 이는 용융상태에서 보다 초임계 상태에서 분자들이 활발하게 움직이기 때문에 층상 간격이 더욱 벌어진 것으로 사료된다. 특히 폴리에틸렌옥사이드/Cloisite 30B 나노복합체의 경우 클레이 층상들이 훨씬 더 벌어졌을 뿐만 아니라 x-ray 피크도 낮아진 것으로 봐서 클레이 층상들이 더 박리된 것으로 여겨진다.



(a) PEO/Cloisite 15A



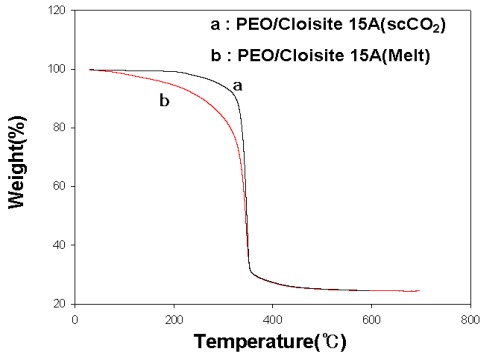
(b) PEO/Cloisite 30B

Fig. 5. XRD patterns of the PEO/organo-clay nanocomposites by supercritical fluid process and melt intercalation process.

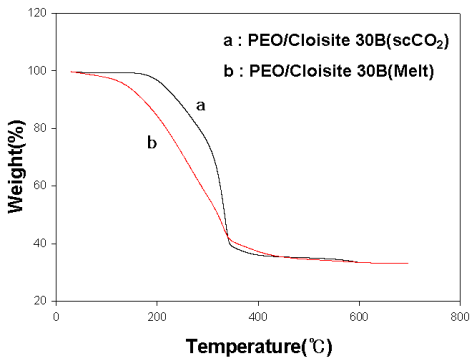
또한 Cloisite 30B와 나노복합체를 제조했을 경우 공정 방식에 관계없이 x-ray 피크가 Closite 15A 나노복합체에 비해 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 열화학적 성질 분석

Fig. 6은 폴리에틸렌옥사이드/유기화 클레이 나노복합체 제조 시 초임계 공정 및 용융공정을 사용하여 제조된 나노복합체의 열분해(TGA) 곡선이다.



(a) PEO/Cloisite 15A



(b) PEO/Cloisite 30B

Fig. 6. TGA curves of the PEO/organo-clay nanocomposites by supercritical fluid process and melt intercalation process.

용융방법에 의해 나노복합체를 제조하였을 때보다 초임계공정을 사용하여 나노복합체를 제조하였을 때 열 안정성이 더 높아진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 용융공정에서는 폴리에틸렌옥사이드를 용해시켜 클레이 층상 사이로 삽입시키기 위하여 온도를 폴리에틸렌옥사이드의 용융온도 이상인 100 °C로 가열하였지만 초임계공정을 사용하여 나노복합체를 제조할 경우에는 70 °C 정도의 낮은 온도에서 용해시켜 클레이 층상 사이로 침투시켰기 때문에 열안정성이 향상된 것으로 여겨진다. Figure 7은 초임계공정을 이용하여 소디움 몬모릴로나이트의 함량을 바꾸면서 제조된 폴리에틸렌옥사이드/소디움 몬모리로나이트 나노복합체의 열분해 곡선이다.

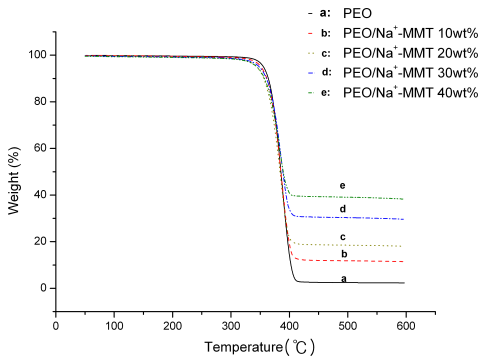


Fig. 7. TGA curves of the PEO/Na^+-MMT nanocomposites by supercritical fluid process with different contents of Na^+-MMT.

소디움 몬모리로나이트의 함량이 증가함에 따라 분해되기 시작하는 온도가 조금씩 감소하는 것을 확인할 수 있었으나, 이는 거의 무시할 만한 차이임을 알 수 있었다. 보통 클레이의 함량이 증가하면 클레이 층상 사이에 고분자들이 삽입되어 열분해 온도가 상승하는 보고가있으나 [19,20] 소디움 몬모릴로나이트의 경우에는 삽입되는 고분자 양이 적기 때문에 거의 차이가 나지 않는 것으로 사료된다.

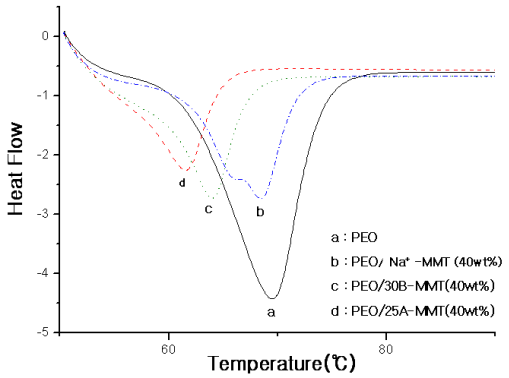


Fig. 8. DSC curves of the PEO and PEO/clay nanocomposites made by supercritical fluid process with clay contents of 40 wt%.

Fig. 8은 질소 분위기 하에서 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌옥사이드/소디움 몬모릴로나이트, 폴리에틸렌옥사이드/유기화 클레이의 나노복합체

를 DSC로 관찰한 결과를 나타낸다. 순수한 폴리에틸렌옥사이드는 용융점이 69℃에서 관찰되었으며, 폴리에틸렌옥사이드/소디움 몬모릴로나이트 나노복합체의 경우는 순수한 폴리에틸렌옥사이드와 유사한 온도에서 용융점이 관찰되었고, 폴리에틸렌옥사이드/유기화 클레이의 나노복합체 경우는 용융점이 많이 낮아지며, 흡열 피크의 면적도 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 클레이 층상 사이에 삽입된 폴리에틸렌옥사이드는 입체장애로 인해 결정화도가 낮아져서 순수한 폴리에틸렌옥사이드의 흡열 피크 면적보다 감소하는 것으로 예측되며, 용융점의 감소는 폴리에틸렌옥사이드가 클레이 층상 사이로 삽입되면서 폴리에틸렌옥사이드의 결정이 불안정하여 결정의 용융 온도가 감소하는 것으로 예상된다.

4. 결 론

1. 초임계공정을 이용하여 폴리에틸렌옥사이드와 클레이를 초임계 상태에서 나노복합체를 성공적으로 제조할 수 있었다. 초임계공정과 용융공정 방법으로 제조한 나노복합체의 열적 성질을 TGA로 분석하여 비교한 결과 초임계 이산화탄소를 이용하여 나노복합체를 제조하였을 때의 열적 성질이 더 나은 것으로 관찰되었다.
2. 폴리에틸렌옥사이드가 클레이 층상 사이로 삽입되었는지 확인하기 위해서 DSC를 통하여 관찰해 본 결과 제조된 나노복합체의 용융점과 흡열피크의 면적이 줄어드는 것을 관찰함으로써 폴리에틸렌옥사이드가 클레이 층상 사이로 삽입되었음을 예측할 수 있었으며 XRD 결과에서는 초임계 공정을 이용하여 제조된 나노복합체가 용융공정을 이용하여 제조된 나노복합체에 비해 클레이의 층간거리가 더 벌어지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Cloisite 15A의 경우 보다 소수성이 약한 Cloisite 30B의 경우, x-ray 피크가 줄어드는 결과와 TEM 사진으로 부터 클레이 층들의 분산이 더 잘된 것을 알 수 있었다.

References

1. A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Appl. Polym. Sci.,* **55**, 119 (1995).
2. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.,* **31**, 2493 (1993).
3. M. A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, and U. W. Suter, Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier, *Macromolecules,* **36**, 9851 (2003).
4. T. J. Pinnavaia, *Science, "Intercalated Clay Catalysts",* **220**, 365 (1983).
5. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, Polymer-layered silicate nanocomposites: in situ intercalative polymerization of Ɛ-caprolactone in layered silicates, *Chem,. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
6. E. P. Giannelis, Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
7. J. W. Gilman, Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 31 (1999).
8. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, Polymer-Clay Nanocomposites, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, (2001).
9. Y. Imai, S. Nishimura, E. Abe, H. Tateyama, A. Abiko, A. Yamaguchi, T. Aoyama, and H. Taguchi, High-Modulus Poly(ethylene terephthalate)/expandable fluorine mica nanocomposites with a novel reactive compatibilizer, *Chem. Mater.*, **14**, 477 (2002).
10. G. Lagaly, Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites, *Appl. Clay. Sci.,* **15**, 1 (1999).

11. R. K. Bharadwaj, Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules,* **34**, 9189 (2001).
12. Y. Li and H. Ishida, A Differential Scanning Calorimetry Study of the Assembly of Hexadecylamine Molecules in the Nanoscale Confined Space of Silicate Galleries, *Chem. Mater.*, **14**, 1398 (2002).
13. X. Li, T. Kang, W.-J. Jo, J.-K. Lee, and C.-S. Ha, Preparation and Characterization of Poly(butyleneterephthalate)/Organoclay Nanocomposites, *Macromol. Rapid. Commun.,* **22**, 1306 (2001).
14. Thomas, J. P. Intercalated Clay Catalysts, *Science,* **220**, 4595 (1983).
15. G. Theng, *Formation and properties of clay-polymer complexes*, Elsevier B.V., (2012).
16. J. H. Park, W. N. Kim, H. S. Kye, S. S. Lee, M. Park, J. Kim and S. Lim, Disordering of clay layers in the nylon 6 / clay nanocomposites prepared by anionic polymerization, *Macromolecular Res.*, **13**(5), 367 (2005).
17. M. Wang and T. Pinavaia, Clay-Polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin, *J. Chem. Mater.*, 6, 468 (1994).
18. P. B. Messermith and E. P. Giannelis, Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites, C*hem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
19. Qian Zhao, Edward T. Samulski. Supercritical CO_2-Mediated Intercalation of PEO in Clay, *Macromolecules,* **36**, 6967-6969, (2003).
20. T. Lan, P. D. Kaviratana, and T. Pinavaia, Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites, *J. Chem. Mater.,* **7**, 2144 (1995).
21. S.D. Burnside, P. Emmanuel and P. Giannelis, Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites, *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995).