

混炼工艺对白炭黑填充橡胶性能的影响

马建华¹,张法忠¹,伍社毛^{1,2},张立群^{1,2},吴友平^{1,2*}

(1.北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029;2.北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室,北京 100029)

摘要:试验研究不同混炼工艺对白炭黑填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)或天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明:无论是 SSBR 还是 NR,采用开炼机混炼工艺制备的胶料均具有较低的门尼粘度;而采用密炼机混炼工艺制备的硫化胶均具有较高的定伸应力和拉伸强度、较好的抗湿滑性能以及较低的压缩生热。

关键词:溶聚丁苯橡胶;天然橡胶;白炭黑;混炼工艺;动态性能;压缩生热

中图分类号:TQ332;TQ333.1;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)10-0598-06

为了适应燃油经济性和行车安全性的更高要求,轮胎胎面材料中最大的变化是用白炭黑部分或全部替代了炭黑^[1]。与炭黑的非极性石墨化微晶表面不同,白炭黑表面具有很强的极性和氢键形成能力,导致其与非极性烃类橡胶之间的相互作用非常弱^[2-3]。而在轮胎橡胶中大量使用白炭黑的关键技术正是通过硅烷偶联剂对填料表面进行原位改性^[4],进而改善填料与橡胶之间的相互作用。原位改性发生在橡胶混炼过程中,双官能团有机硅烷(如偶联剂 Si69)与白炭黑表面的羟基发生偶合,大大降低了白炭黑的表面极性,进而使白炭黑在橡胶基体中获得了较好的分散性。另外,在硫化过程中,偶联剂中的结合硫参与了橡胶分子链的硫化交联,进一步加强了白炭黑与橡胶之间的化学结合,使白炭黑-硅烷填料体系硫化胶具有良好的补强性能。由此可知,发生在混炼过程中的原位反应效果是影响白炭黑填充橡胶最终性能的关键。

本工作采用开炼机混炼和密炼机混炼两种方式制备了白炭黑填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)和天然橡胶(NR)的混炼胶。通过对两种混炼工艺进行比较,研究白炭黑和硅烷偶联剂与橡胶混合过

程中原位反应的影响因素,以期为高性能轮胎胎面胶混炼工艺的设计开发提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号 Buna VSL 5025-2HM,苯乙烯质量分数为 0.25,乙烯基质量分数为 0.50,充 37.5 份环保芳烃油,数均相对分子质量为 453 000,多分散因数为 1.91,德国朗盛公司产品;NR,SCR5,云南西双版纳国营东风农场产品;沉淀法白炭黑,牌号 Ultrasil VN3,青岛德固赛化学有限公司产品;偶联剂 Si69,南京曙光化工集团有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方 份

组 分	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
充油 SSBR	137.5	0
NR	0	100
白炭黑	80	50
氧化锌	3	5
硬脂酸	2	2
偶联剂 Si69	6.4	4
防老剂 D	0	2
防老剂 4010NA	2	2
石蜡	1.5	1
硫黄	1.5	1.5
促进剂 CZ	2	0.5
促进剂 D	2	2

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NECT-10-0202);国家自然科学基金资助项目(51073009)

作者简介:马建华(1984—),男,河北滦平县人,北京化工大学在读博士研究生,主要从事轮胎橡胶复合材料的微观结构-粘弹性-使用性能关系的研究。

* 通信联系人

1.3 试样制备

(1) 开炼机混炼。采用三段混炼工艺。第一段混炼在 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机(广东湛江机械厂产品)上进行, 加料顺序为: 生胶 $\rightarrow$ 白炭黑和偶联剂 Si69 $\rightarrow$ 薄通后下片(对于 NR, 需要在 NR 塑炼后先加入防老剂 D 和 4010NA, 然后再加入白炭黑和偶联剂 Si69)。第二段混炼工艺为: 第一段混炼胶在温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 SK-1608 型电加热两辊开炼机(上海橡胶机械厂产品)上进行原位反应, 混炼时间为 5 min , 混炼后胶料出片停放 2 h 。第三段混炼在 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机上进行, 加料顺序为: 第二段混炼胶 $\rightarrow$ 氧化锌、硬脂酸、防老剂 $\rightarrow$ 促进剂、硫黄 $\rightarrow$ 薄通下片。

(2) 密炼机混炼。采用两段混炼工艺, 且均在 GK1.5N 型密炼机(德国克虏伯公司产品)中进行。第一段混炼工艺为: 生胶、 $1/2$ 白炭黑、 $1/2$ 偶联剂 Si69 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 剩余白炭黑和偶联剂 Si69 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 调整转速, 保持密炼机内温度为 $145\sim 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 排胶(对于 NR, 防老剂 D 和 4010NA 及石蜡等随生胶一同加入密炼机)。第二段混炼工艺为: 第一段混炼胶、氧化锌、硬脂酸、防老剂 4010NA、石蜡等 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 促进剂、硫黄 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 排胶(SSBR 胶料的排胶温度不高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, NR 胶料的排胶温度不低于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

混炼胶停放 24 h 后, 采用 P3555 B2 型硫化仪(北京环峰化工机械实验厂产品)测得 t_{90} 。混炼胶在平板硫化机上硫化, SSBR 胶料的硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$, NR 胶料的硫化条件为 $143\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

1.4.1 门尼粘度

门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]采用 M3810C 型门尼粘度仪(北京环峰化工机械实验厂产品)进行测试。

1.4.2 动态性能

采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA, 美国阿尔法科技有限公司产品)对混炼胶和硫化胶进行应变扫描。混炼胶测试条件为: 温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 频率 1 Hz , 应变范围 $0.28\%\sim 400\%$; 硫化胶测试条件为: 温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 频率 10 Hz , 应

变范围 $0.28\%\sim 40\%$ 。

采用 VA3000 型动态热力学分析仪(DTMA, 法国 01dB-Mettravib 公司产品)对硫化胶进行温度扫描。测试条件为: 拉伸模式, 应变 0.1% , 升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 频率 10 Hz , 温度范围 $-60\sim +80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.3 物理性能

拉伸强度和撕裂强度采用 CMT4104 型电子拉力试验机(深圳市新三思材料检测有限公司产品)分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试, 撕裂强度试样为直角形。

1.4.4 压缩疲劳性能

压缩疲劳性能采用古特里奇压缩疲劳试验机(北京万汇一方科技发展有限公司产品)按 GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第 2 部分: 压缩屈挠试验》进行测试。测试条件为: 冲程 4.45 mm , 负荷 1.0 MPa , 恒温室温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, 预热时间 30 min , 试验时间 25 min 。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

两种混炼工艺对白炭黑填充 SSBR 或 NR 胶料门尼粘度的影响对比如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 无论是 SSBR 还是 NR, 采

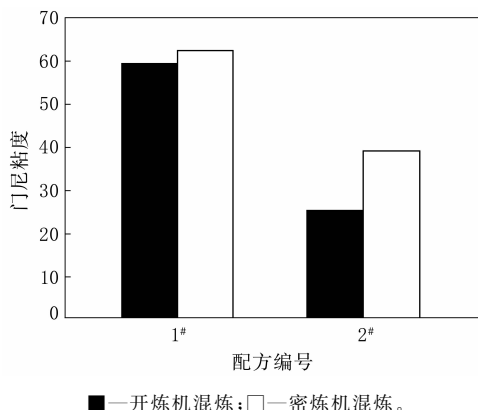


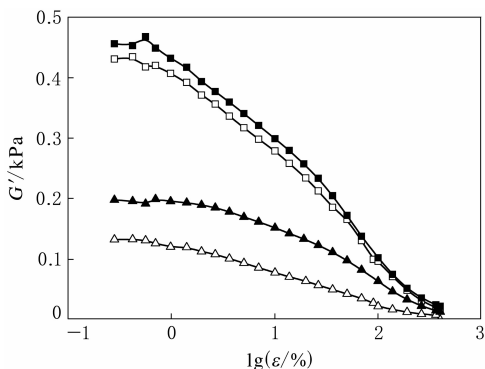
图 1 两种混炼工艺对白炭黑填充 SSBR 或 NR 胶料门尼粘度的影响对比

用开炼机混炼工艺制备的胶料均具有较低的门尼粘度。分析认为,与密炼机相比,开炼机混炼过程中橡胶分子链受到的剪切作用更强^[5],而在促进填料分散的同时,橡胶相对分子质量的减小也是导致混炼胶门尼粘度下降的主要原因,这一观点在不同混炼工艺制备的 NR 混炼胶中表现得尤为显著^[6]。

2.2 Payne 效应

对于填充橡胶,胶料的弹性模量随应变的增大而降低的现象称为 Payne 效应^[7]。在较低变形下,由于橡胶在聚集体内的包容而使填料有效体积增大,从而导致模量较高;随着变形的增大,由于聚集体的破坏,陷入聚集体内的橡胶释放出来参与形变而使模量下降。因此,在高低应变下储能模量的差值被认为是填料聚集和网络化程度的度量^[8]。

不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 混炼胶的剪切储能模量(G')-应变(ϵ)曲线对比如图 2 所示。



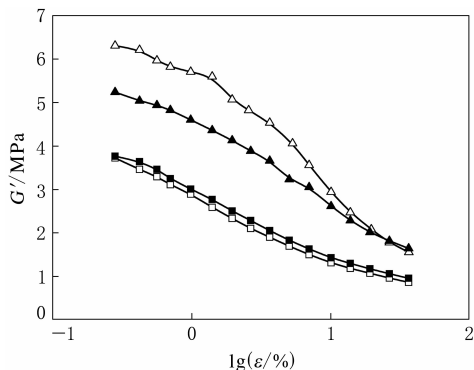
□—1# 配方,开炼机混炼;■—1# 配方,密炼机混炼;△—2# 配方,开炼机混炼;▲—2# 配方,密炼机混炼。

图 2 不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 混炼胶的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线对比

从图 2 可以看出,与门尼粘度测试结果一致,无论是 SSBR 还是 NR,采用开炼机混炼工艺制备的混炼胶均拥有较低的 G' 初值和 Payne 效应。由于 SSBR 具有较好的机械热氧稳定性,通过高温高剪切的电加热两辊开炼机混炼后,橡胶分子断链较少,因此 Payne 效应主要反映了 SSBR 填充胶中填料网络的强弱。不同于 SSBR, NR 的机械热氧稳定性相对较差,在电加热两辊开炼机上混炼后,橡胶分子会发生严重的断链,大大降低了

橡胶的粘度,因此,对于 NR 混炼胶,较低的 Payne 效应主要来源于开炼机混炼过程中 NR 相对分子质量的下降。

不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线对比如图 3 所示。



注同图 2。

图 3 不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线对比

从图 3 可以看出,SSBR 硫化胶的 Payne 效应与混炼胶结果一致,但两条曲线之间的差异较混炼胶有所减小,而 NR 硫化胶的 Payne 效应与混炼胶结果恰好相反。这主要是由于橡胶交联后,相对分子质量的差异不再是影响硫化胶 Payne 效应的主要因素。在硫化过程的高温条件下,分散的填料很容易发生再次聚集,而由于开炼机混炼的 NR 粘度较低,使填料的聚集变得更加容易,因此采用开炼机混炼工艺制备的 NR 硫化胶具有更高的 Payne 效应。由此可以看出,采用开炼机混炼工艺有助于提高白炭黑填充 SSBR 混炼胶的填料分散性;采用密炼机混炼工艺制备的 NR 混炼胶中橡胶分子链的断裂较少,较高的胶料粘度阻止硫化过程中填料的再次聚集,进而使密炼机制备的 NR 硫化胶具有较弱的填料网络结构。

2.3 物理性能

两种混炼工艺对白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶物理性能的影响对比如表 2 所示。

研究表明^[9],拥有良好的白炭黑-橡胶偶联效果可增大硫化胶的 100% 和 300% 定伸应力。从表 2 可以看出,采用密炼机混炼工艺制备的 SSBR 或 NR 胶料均获得了较高的定伸应力,进一步表明密炼机的密闭环境及其较好的控温能力保

证

表 2 两种混炼工艺对白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶物理性能的影响对比

项 目	1# 配方		2# 配方	
	开炼	密炼	开炼	密炼
邵尔 A 型硬度/度	63	62	82	79
100%定伸应力/MPa	1.6	1.7	5.4	5.7
300%定伸应力/MPa	9.9	10.9	—	—
拉伸强度/MPa	17.4	18.5	20.5	24.9
拉断伸长率/%	422	445	266	282
拉断永久变形/%	16	16	4	4
回弹值(25℃)/%	32	32	48	50

了白炭黑与橡胶之间良好的偶联效果。基于较好的偶联效果,采用密炼机混炼工艺制备的 SSBR 硫化胶获得了较高的拉伸强度和拉断伸长率以及较低的硬度,而对于 NR 胶料,除了良好的偶联作用外,分子链的断裂程度较低也是采用密炼机混炼工艺制备的胶料物理性能较好的原因。

2.4 动态性能

通常认为,高温下的损耗因子($\tan\delta$)是表征胎面胶滞后损失的一个关键参数,与轮胎的滚动阻力有良好的相关性。另外,由于滑动过程涉及的动态应变高频特性,低温下的滞后损失也非常重要。因此,高温(50~80℃)下 $\tan\delta$ 值较小、低温(-20~0℃)下 $\tan\delta$ 值较大对滚动阻力和抗湿滑性能有利^[10]。采用 DTMA 测试不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线对比如图 4 所示。

从图 4 可以看出,在-20~0℃范围内,无论是 SSBR 还是 NR,采用密炼机混炼工艺制备的硫化胶均获得了较高的 $\tan\delta$ 值,说明在不改变配

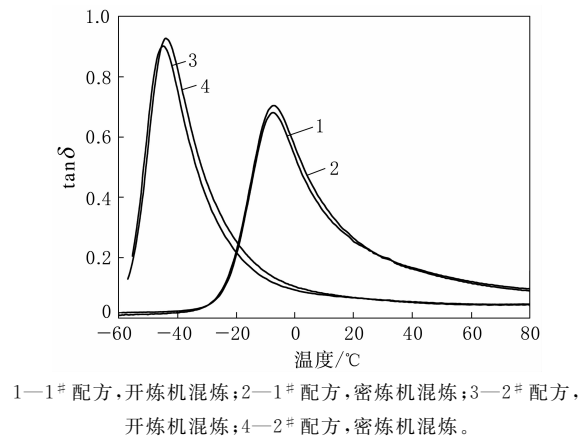


图 4 不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR

硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线对比

方的前提下,良好的原位反应是获得硫化胶优异抗湿滑性能的关键。然而通过 DTMA 测试却很难分辨出 50~80℃范围内不同混炼工艺制备的胶料 $\tan\delta$ 值的差异。因此有必要对硫化胶进行压缩疲劳性能试验,以期考察混炼工艺对橡胶滞后生热的影响。

2.5 压缩疲劳性能

不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶压缩疲劳温升-时间曲线对比如图 5 所示。

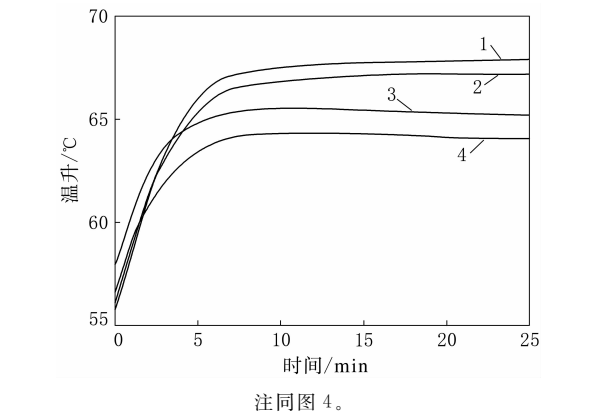
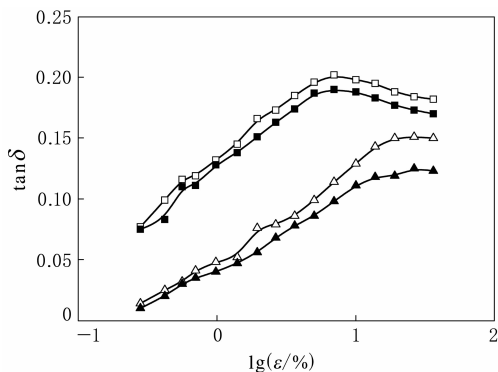


图 5 不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶的压缩疲劳温升-时间曲线对比

从图 5 可以看出,无论是 SSBR 还是 NR,采用密炼机混炼工艺制备的硫化胶均获得了较低的压缩生热。目前比较认可的影响填充橡胶生热性能的因素是填料网络的强弱程度,在动态形变下,填料网络遭到破坏,损耗主要来源于填料粒子间的相互摩擦作用和因填料网络破坏后释放的橡胶部分变形,因此填料网络的破坏与重建是动态应变下能量耗散的主要原因。对于 SSBR 混炼胶,由于 1.5 L 密炼机混炼过程中转子的剪切速率较高,因此通过密炼机混炼工艺制备的 SSBR 混炼胶的分散性已接近于开炼机的混炼效果,然而白炭黑与偶联剂之间良好的原位反应效果增强了硫化胶中填料与橡胶之间的相互作用,进而降低了因填料粒子相互摩擦以及填料网络破坏引起的橡胶滞后生热。同样,在白炭黑填充 NR 胶料的制备中,密炼机混炼工艺在避免 NR 过炼的同时,较高的门尼粘度以及较好的偶联反应均有效地降低了硫化过程中白炭黑粒子的二次聚集,因此采用

密炼机混炼工艺制备的 NR 胶料获得了较低的压缩生热。

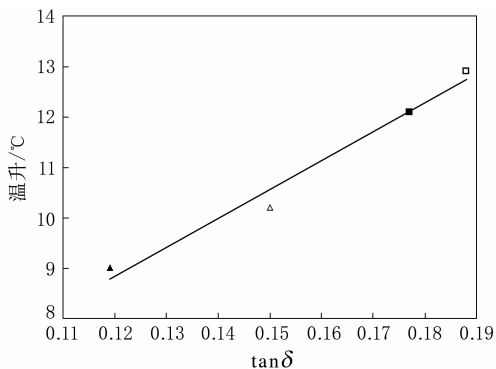
通常认为,10 Hz,60 °C 条件下硫化胶的 $\tan\delta$ 值可以用来表征胎面胶的滚动阻力。采用 RPA2000 对不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶进行应变扫描,结果如图 6 所示。



注同图 2。

图 6 不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶的 $\tan\delta$ -lgε 曲线对比

在与压缩疲劳生热的形变(18%)一致的前提下,采用 RPA2000 对 SSBR 或 NR 硫化胶进行应变扫描获得的 $\tan\delta$ 与压缩生热有很好的线性相关性^[11],如图 7 所示。



$y=57.01x+2.01, R^2=0.968$ 。其余注同图 2。

图 7 不同混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶的压缩生热- $\tan\delta$ 相关性

3 结语

(1)开炼机较高的剪切能力有助于填料在橡胶中的分散,而密炼机的密闭环境及其较好的保温能力有利于白炭黑与硅烷偶联剂之间进行原位

反应。对于白炭黑填充橡胶复合材料的混炼需要在一定温度下保持较高的剪切力,进而保证偶联反应能够快速高效完成。

(2)采用开炼机混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 胶料均具有较低的门尼粘度,而采用密炼机混炼工艺制备的白炭黑填充 SSBR 或 NR 硫化胶均具有较高的定伸应力和拉伸强度、较好的抗湿滑性能以及较低的滞后生热。

综上所述,根据密炼机与开炼机之间所具有的不可替代优势,采用密炼机与开炼机串联生产技术不失为改善白炭黑填充橡胶混炼效果的一种途径。另外,使用兼备高效剪切分散以及密闭控温能力的啮合型密炼机将是高填充白炭黑橡胶复合材料混炼工艺的发展方向。

参考文献:

- [1] 陈志宏. 汽车轮胎胎面胶的性能与配方发展[J]. 轮胎工业, 2003,23(3):131-137.
- [2] Schwaiger B, Blume A. Silica/Silane-awinning Reinforcement Formula[J]. Rubber World, 2000,222(1):32-38.
- [3] 佚名. 白炭黑和炭黑及其与橡胶的配合[J]. 王作龄译. 世界橡胶工业, 2001,28(5):46-53.
- [4] 吴友平, 赵青松, 赵素合. 偶联剂 Si69 原位改性白炭黑对 SSBR 胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2008,55(2):75-79.
- [5] Blum A W. Recent Trends in Mixing Technology[J]. Rubber World, 2003,227(6):24-31.
- [6] 罗勇悦, 吕明哲, 伊智峰, 等. 混炼工艺对 NR 性能的影响[J]. 橡胶工业, 2010,57(6):347-349.
- [7] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962,6(19):57-63.
- [8] 王梦蛟. 填充聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续 1)[J]. 轮胎工业, 2000,20(11):670-677.
- [9] Hasse A, Wehmeier A, Luginsland H D. Crosslinking and Reinforcement of Silica/Silane-filled Rubber Compounds [J]. Rubber World, 2004,230(1):22-30.
- [10] Wang M J. Effect of Filler-Elastomer Interaction on Tire Tread Performance. Part I. Hysteresis of Filled Vulcanizates[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2007,60(9):438-443.
- [11] 马建华, 吴友平. 炭黑与白炭黑补强溶聚丁苯橡胶和乳聚丁苯橡胶胎面胶性能的对比研究[J]. 橡胶工业, 2012,59(2):84-90.

收稿日期:2013-04-20

Effects of Mixing Technology on Properties of Silica Filled Rubber Compound

MA Jian-hua, ZHANG Fa-zhong, WU She-mao, ZHANG Li-qun, WU You-ping

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of mixing technology on the properties of silica filled SSBR or NR compound was experimentally investigated. The results showed that, the compounds prepared by open mill possessed lower Mooney viscosity, while the vulcanizates prepared by internal mixer had higher modulus and tensile strength, better wet skid resistance and lower heat build-up.

Key words: SSBR; NR; silica; mixing technology; dynamic property; heat build-up

全球非轮胎橡胶制品 50 强出炉

中图分类号: TQ336.4

文献标志码: D

美国《橡胶与塑料新闻》周刊近期公布了 2013 年度全球非轮胎橡胶制品 50 强排行榜。

德国大陆公司以 43.1 亿美元销售额再居全球之首, 法国哈钦森公司位居第二, 日本普利司通公司从 2012 年的第五升至第三。瑞典特雷勒堡公司与德国弗雷依登贝格公司组建特雷勒堡减震公司对排名造成较大影响。特雷勒堡因部分业务转移至合资公司排名从第三降至第十, 弗雷依登贝格排名从第四降至第六。位居 10 强的还有日本东海橡胶工业(第四)、日本 NOK 公司(第五)、英国汤姆金斯公司(第七)、美国固铂标准汽车配件公司(第八)、美国派克-汉尼芬公司(第九)。

50 强非轮胎橡胶销售额为 643 亿美元, 比 2012 年增长 1.2%, 增幅不大。50 强中近半销售额下降或持平, 前 10 强中有 7 家公司出现下降, 下降幅度超 20% 的企业有特雷勒堡、住友橡胶工业及弗雷依登贝格。增长幅度超 20% 的只有芬纳及达特威勒。前 10 强销售额占全球总销售额的比例由 2012 年的 55% 下降至 50%。

非轮胎橡胶制品 50 强的企业总利润依然可观, 在 2012 年度增长 39.3% 基础上增长了 24.5%, 达到创纪录的 131.4 亿美元, 而且没有一家亏损。按利润排名, 大陆、普利司通、伊顿、派克-汉尼芬、基本保健、住友橡胶工业、汤姆金斯、弗雷依登贝格、ZF 集团及特雷勒堡分列前 10 位。按利润率排名, 汤姆金斯、安塞尔、特雷勒堡位居前三。

50 强企业总部隶属的国家和地区, 主要集中在

在欧日美。其中日本 15 家, 成为进入 50 强最多的国家。美国 12 家, 居其次。欧盟地区有 18 家企业, 居地区之首, 其中德国 7 家, 英国 3 家, 意大利和瑞典各 2 家, 瑞士、荷兰、法国、奥地利各 1 家。另外, 澳大利亚 1 家, 亚洲(日本除外)有 4 家, 其中中国 2 家、马来西亚 2 家。

以日本为首的亚洲正成为世界非轮胎橡胶制造中心。在非轮胎橡胶 50 强中, 亚洲占据 19 席, 前 5 强中占据 3 席。中国因为市场大成为非轮胎橡胶制造商掘金的重点, 泰国、马来西亚以原材料丰富受到世界非轮胎橡胶制造商的青睐。

迄今全球非轮胎橡胶 50 强在华办厂的企业已有 34 家, 所办工厂共 70 多家。其中东海橡胶有 10 个工厂, 丰田合成有 7 个, 大陆和普利司通各有 5 个, 横滨橡胶和富国各有 4 个, 2 个以上的多达 9 家企业。这些外资企业生产的汽车橡胶零部件已占到中国市场的 2/3 以上, 高端产品大多处于垄断地位。中国本土非轮胎橡胶制品发展非常迅速, 尤其是输送带、密封件等。株洲时代新材料科技股份有限公司销售收入突破 5 亿美元大关, 名列第 36 位。安徽中鼎密封件有限公司还在美国收购橡胶制品企业, 成为世界密封件行业的新秀, 名列全球非轮胎橡胶制品第 40 位。中国还出现了世界少有的非轮胎橡胶制品企业群聚现象, 形成了若干个非轮胎橡胶制品生产基地。如河北衡水的工程橡胶制品基地、浙江台州的 V 带基地、河北景州的胶管基地以及浙江海宁的密封件基地等。

(摘自《中国化工报》, 2013-08-15)