

# 壳聚糖/微米氧化铝亲水疏油改性筛网的制备及其油水分离性能

范金石<sup>1,2</sup>, 雷东<sup>3</sup>, 段嘉昕<sup>4</sup>, 朱海涛<sup>5</sup>, 刘丽娜<sup>1</sup>, 徐桂云<sup>6</sup>

(1. 青岛科技大学海洋科学与生物工程学院, 山东青岛 266042; 2. 山东省生物化学工程重点实验室, 山东青岛 266042; 3. 青岛科技大学化工学院, 山东青岛 266042; 4. 齐峰新材料股份有限公司, 山东淄博 255400; 5. 青岛科技大学材料科学与工程学院, 山东青岛 266042; 6. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东青岛 266042)

**摘要:**以壳聚糖、微米氧化铝为改性原料,以不锈钢筛网为基体,通过浸渍涂覆的方法制备系列改性筛网,采用扫描电镜、接触角测量仪对改性筛网进行表征。考察刻蚀时间、壳聚糖质量分数、氧化铝质量分数、氧化铝粒径、重复使用次数等因素对改性筛网水下亲水/疏油性能的影响,研究改性筛网的性能。结果表明,制备的改性筛网具有良好的水下亲水疏油性,可分离不同类型的油水混合物,具有良好的耐盐和耐碱性能。

**关键词:**壳聚糖; 微米氧化铝; 不锈钢筛网; 水下亲水/疏油; 接触角; 分离效率

**中图分类号:**X 703 **文献标志码:**A

**引用格式:**范金石,雷东,段嘉昕,等.壳聚糖/微米氧化铝亲水疏油改性筛网的制备及其油水分离性能[J].中国石油大学学报(自然科学版),2019,43(4):174-180.

FAN Jinshi, LEI Dong, DUAN Jiixin, et al. Preparation of chitosan/micron-alumina modified stainless steel mesh for hydrophilicity/oleophobicity and its oil-water separation property[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2019, 43(4): 174-180.

## Preparation of chitosan/micron-alumina modified stainless steel mesh for hydrophilicity/oleophobicity and its oil-water separation property

FAN Jinshi<sup>1,2</sup>, LEI Dong<sup>3</sup>, DUAN Jiixin<sup>4</sup>, ZHU Haitao<sup>5</sup>, LIU Lina<sup>1</sup>, XU Guiyun<sup>6</sup>

(1. College of Marine Science and Biological Engineering in Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Biochemical Engineering, Qingdao 266042, China; 3. College of Chemical Engineering in Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 4. Qifeng New Material Company Limited, Zibo 255400, China; 5. College of Materials Science and Engineering in Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 6. College of Chemistry and Molecular Engineering in Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** A series of modified mesh were prepared by dipping coated method with chitosan and micron-alumina as raw material and stainless steel mesh as substrate. The modified stainless steel meshes were characterized by scanning electron microscope (SEM) and contact angle tester. The influence of the etching time, chitosan concentration, micron-alumina concentration of micron-alumina size and the cycle number hydrophilicity/oleophobicity underwater of modified meshes were studied. The results demonstrate that the modified stainless steel meshes have an excellent hydrophilicity/oleophobicity underwater property and it can separate different types oil-waters, which maintains nice hydrophilicity/oleophobicity property in alkaline

收稿日期:2019-01-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51172117,51472134);山东省自然科学基金项目(ZR2013EMM003);青海省盐湖资源综合利用重点实验室开放基金项目(Q-SYS-201516-KF-02)

作者简介:范金石(1969-),男,副教授,博士,研究方向为精细化学品和天然高分子。E-mail:chemfan@qust.edu.cn。

通信作者:徐桂云(1968-),女,副教授,博士,硕士生导师,研究方向为电化学分析、有机电化学合成和天然高分子改性及应用。E-mail: xuguiyun@qust.edu.cn。

solution and saline aqueous.

**Keywords:** chitosan; micron-alumina; stainless steel mesh; hydrophilic and oleophobic underwater; contact angle; separation efficiency

油气勘探和油气管道运行过程中易发生漏油现象<sup>[1-2]</sup>,高效的油水分离方法可有效应对溢油事故,常用的方法有重力分离法、离心分离法、超声波分离法、真空蒸馏法和聚结分离法等<sup>[3]</sup>。这些处理方法普遍存在占地面积大、用时长、消耗高和分离效率低等缺点<sup>[4]</sup>。利用生物原理来设计并合成具有仿生特征的功能材料是一种有价值的、创新的方式<sup>[5-6]</sup>。其中较为典型的是荷叶效应<sup>[7]</sup>,荷叶表面存在着复杂的多重纳米和微米级的超微结构<sup>[8]</sup>,而水滴的最小直径为1~2 mm,因此水滴落在荷叶表面不会铺展开来,而是由于自身的表面张力呈球状滚动,并且在滚动时能够带走荷叶表面的灰尘和污垢<sup>[9]</sup>。这种超微自净结构促进了疏水材料的研究与发展,也为仿荷叶表面材料的研制提供了两种思路<sup>[10-11]</sup>:一是在低表面能物质表面构造出微米纳米复合结构,赋予其超疏水性能;另一种是用具有低表面能的物质来修饰改善粗糙表面。通过改变固体表面的微观结构及化学组成可以制备获得具有特殊浸润性的表面<sup>[12-13]</sup>。冯琳等<sup>[14]</sup>首次制备成功了一种超疏水超亲油的改性筛网,实现了油水分离。目前各种具有特殊浸润性的界面功能材料在处理海洋溢油以及油水分离领域具有较好的应用前景<sup>[15-17]</sup>。壳聚糖是一种无毒的、可降解的环境友好型天然高分子化合物,是自然界唯一的碱性多糖。壳聚糖分子中含有较多亲水性的游离羟基和氨基,且C<sub>2</sub>位上的氨基反应活性大于羟基,具有较强的亲水性<sup>[18]</sup>。基于改善和修饰固体表面的化学成分和几何结构可以获得浸润性表面<sup>[19]</sup>,笔者通过刻蚀不锈钢筛网和加入微米氧化铝颗粒的方法来改善筛网的表面特性,以具有亲水性的壳聚糖和微米氧化铝为原料,通过涂覆法制备水下亲水疏油改性筛网,采用扫描电镜和接触角测量仪对改性筛网进行表征,并进行油水分离性能测试。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料与仪器

材料:壳聚糖(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>,脱乙酰度90%,潍坊信得生物科技有限公司;微米氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),微米级,佛山市华雅超微粉体有限公司不锈钢网,粒径为50~150 μm,青岛泽顺达五金丝网总经销公司;

无水三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>),化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:超声波清洗器,AS3120A型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;OCA20型光学接触角测量仪,上海中晨数字技术设备有限公司;JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜,日本JEOL公司;实验室自组装油水分离装置。

### 1.2 改性筛网的制备

(1)预处理。将数片洗净的不锈钢方形网片浸渍到质量分数为10%的FeCl<sub>3</sub>溶液中,刻蚀一定时间后洗净,干燥备用。

(2)称取少量的微米氧化铝,经超声振荡,充分分散于质量分数为1%的乙酸溶液,待分散均匀后,加入一定量的壳聚糖充分溶解。然后将数片经过预处理的网片在该混合溶液中浸渍1 min取出,自然干燥后,再次浸渍于质量分数为2%的氨水溶液中,中和醋酸,浸渍1 min,干燥得到改性筛网。

### 1.3 改性筛网的表征

微观形貌观察。用场发射扫描电子显微镜对喷金处理后的样品(3 mm×3 mm)进行形貌观察。

接触角测试。采用量角法测定每个样品在3个不同位置的水下接触角,取平均值。

分离效率测定。通过实验室自制油水分离装置,称取分离前后水的质量,计算得到分离效率。

### 1.4 改性筛网油水分离性能测试

图1为实验室自制的油水分离装置,即将直径为50 mm的改性筛网夹置于两个玻璃装置间。油水混合物从装置上方倒入,通过润湿性和重力作用经改性筛网将油水混合物中的水有效地分离出来,从而实现油水分离。改性筛网的油水选择性与分离效率成正比。现定义油水分离效率 $\eta$ 为

$$\eta = \frac{m_1}{m_2}$$

式中, $m_1$ 为分离出的水的质量,g; $m_2$ 为油水分离前水的质量,g。

## 2 结果分析

### 2.1 不锈钢筛网刻蚀前后对比

不锈钢筛网样片的刻蚀过程主要是刻蚀液中的Fe<sup>3+</sup>与筛网样片表面的铁单质的氧化还原反应,其

刻蚀前后电镜扫描图见图2。



图1 油水分离装置

Fig. 1 Oil-water separation device

网与壳聚糖/微米氧化铝的结合是物理作用,经过刻蚀改善了筛网的表面粗糙度,增加了不锈钢筛网与溶液的接触面积,进一步增加了物理包裹产生的结合强度。

### 2.2 改性刻蚀不锈钢筛网的表征

水下不锈钢筛网的润湿性结果见图3。可以看出,在水下环境中,油滴(三氯甲烷)在普通筛网网片(图3(a))表面扩散,并且经网孔滴落杯底;从水中取出后,仍有油滴吸附在网片表面,表现出亲水亲油的性能;而油滴在水下时从改性筛网网片(图3(b))表面滚落杯底;从水中取出后,表面看不出明显的油滴吸附现象,表现出良好的亲水疏油性能。

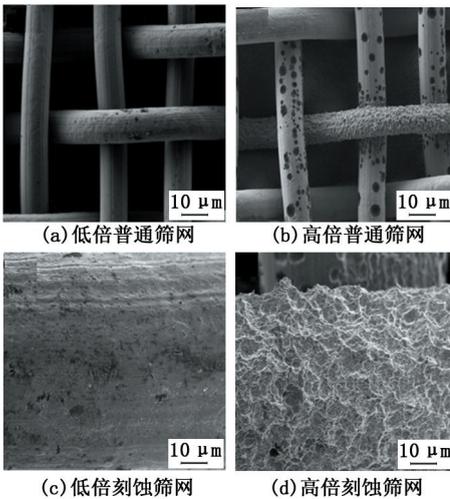


图2 不锈钢筛网刻蚀前后电镜扫描图

Fig. 2 SEM image of etching and unetching

由图2看出,低倍镜下的普通筛网(图2(a))网格排布均匀、大小基本一致,整体无明显粗糙,致密的孔道可使水分子依靠重力自由通过;而刻蚀后的不锈钢筛网(图2(c))因材质不均匀,有的钢丝在短时间内未发生刻蚀反应,有的钢丝则出现坑洞,原因一方面碳元素及锰、铬等金属元素随着刻蚀反应脱落,另一方面是不锈钢网的骨架结构相对牢固,可以用来提供有效的强度支撑。高倍镜下普通筛网的微观表面(图2(b))略有粗糙,大致平整,该粗糙可能为筛网加工制造过程中所带来的;刻蚀后的不锈钢筛网(图2(d))由于刻蚀中元素的脱落形成了褶皱状的粗糙表面,为提高亲水性提供了一定的条件。并且由于不锈钢筛

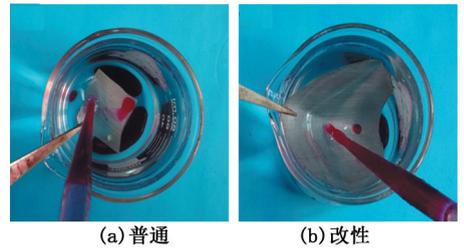


图3 水下不锈钢筛网的润湿性

Fig. 3 Wettability of mesh underwater

改性筛网的表征结果见图4。可以看出,低倍镜下改性筛网和普通筛网一样整体表现出光滑的形

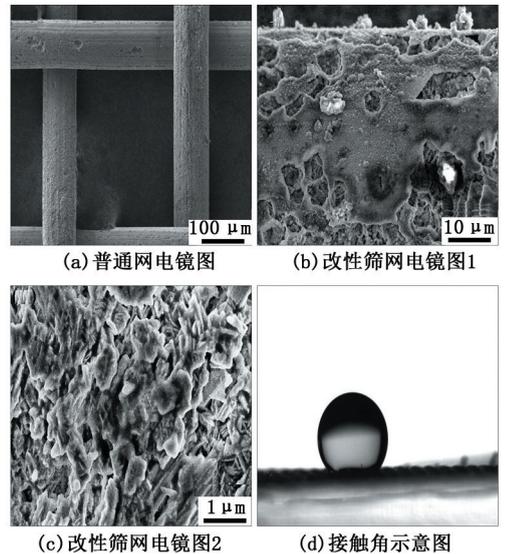


图4 改性筛网的表征

Fig. 4 Characterization of coated-mesh

貌(图4(a)),观察不到明显差别。高倍镜下的改性筛网(图4(b)、(c))表面形貌粗糙,这是由于一方面经过三氯化铁的刻蚀处理,改善了不锈钢筛网的表面特性,提供了实验基材的粗糙度;另一方面加入的微米氧化铝在表面形成微纳米级凸起,

进一步提高了表面粗糙度。经过对比发现,改性筛网的水下油滴接触角(图4(d)),为 $146^\circ$ ,接近超疏油( $150^\circ$ ),而普通筛网的油滴接触角为 $32.99^\circ$ ,因此该材料具备水下亲水疏油性能,可用于油水分离。

## 2.3 改性筛网亲水/疏油性的影响因素

### 2.3.1 油水比

由于油水分离设备承油压能力有限,在油水比为4:1时油易从网孔中泄露,故设定最高油水比为2:1,油水比对分离效率的影响见图5。可以看出,分离效率随着水的含量增多略有增大,均大于90%,当油水比为1:4时,分离效率达到最大为94.28%。故实验中均采用油水比为1:4。

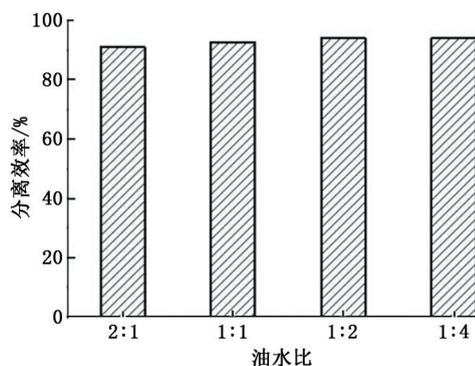


图5 油水比对分离效率的影响

Fig.5 Influence of ratio of water and oil on separation efficiency

### 2.3.2 刻蚀时间

刻蚀时间对水下接触角和分离效率的影响见图6。

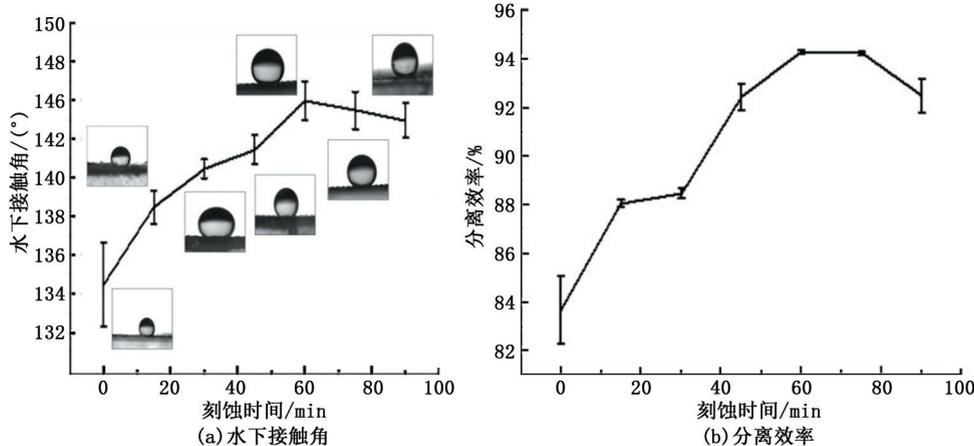


图6 刻蚀时间对水下接触角和分离效率的影响

Fig.6 Influence of etching time on underwater contact angle and separation efficiency

从图6看出,接触角和分离效率均随着刻蚀反应的进行先增大后减小,在刻蚀时间为60 min时达到最大,分别为 $146^\circ$ (接近超亲水 $150^\circ$ 程度)和94.28%。原因是随着刻蚀的进行(0~60 min),不锈钢筛网表面不断被被三氯化铁腐蚀,增加了网片表面的粗糙度,亲水性提高,表面张力降低,接触角增大,油水分离效率增大。当刻蚀时间在60 min后,接触角和分离效率变化不大,这是由于随着刻蚀的进行,之前被刻蚀出的微观粗糙结构被刻蚀液溶解掉,样片表面趋于平整,粗糙度减小,亲水性降低。

### 2.3.3 壳聚糖质量分数

壳聚糖质量分数对水下接触角和分离效率的影响见图7。可以看出,水下接触角随着壳聚糖质量分数的增大先增大后减小,在质量分数为0.4%时达到最大 $146^\circ$ 。原因可能是在不锈钢筛网表面粗糙度基本保持不变的情况下,随着壳聚糖质量

分数的增加,亲水基团羟基( $-\text{OH}$ )和氨基( $-\text{NH}_2$ )的数量不断增大,使其亲水/疏油性增强,接触角增大;而在质量分数为0.5%时变小,可能是质量分数较高的壳聚糖填充了不锈钢筛网粗糙的表面,影响了其粗糙度,导致亲水性降低,接触角减小。在实验范围内,油水分离效率均大于91%,也呈现出随着壳聚糖质量分数的增大先增大后减小的趋势。在质量分数为0.3%时,分离效率达到最大为93.72%,质量分数为0.4%时分离效率为93.28%,与最大值接近,但进一步增大壳聚糖质量分数至0.5%时则呈明显下降趋势。主要是由于质量分数较高的壳聚糖会造成网孔堵塞,使得部分水滴被截留在网格上侧,影响了水通量,从而导致分离效率降低。综合考虑以上两方面,壳聚糖质量分数为0.4%时水下接触角和分离效率较为理想。

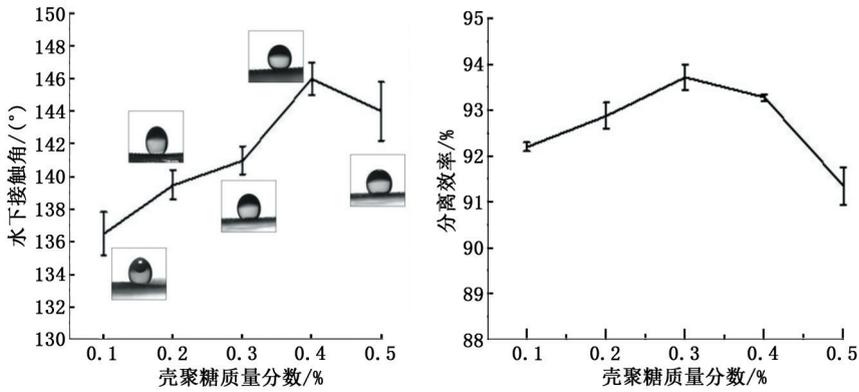


图7 壳聚糖质量分数对水下接触角和分离效率的影响

Fig. 7 Influence of mass fraction of chitosan on underwater contact angle and separation efficiency

2.3.4 氧化铝质量分数

氧化铝质量分数对水下接触角和分离效率的影响见图8。可以看出,水下油滴接触角和分离效率均随着氧化铝质量分数的增大先增大后减小,在质量分数为10%时达到最大,分别为146°和93.44%;在质量分数为20%时分离效率为90.60%,但仍比无氧化铝加入时的分离效率(83.96%)高。由 Cass-

ie 方程可知,粗糙度越大,亲水材料更亲水,疏水材料更疏水。随着氧化铝质量分数的增大,由于颗粒的聚集导致表面粗糙度增大,亲水性增强,接触角和分离效率不断增大;当粗糙度增加到一定程度后,粗糙结构中的空气减少了液滴与固体表面的黏附力,并且表面聚集的氧化铝增多,覆盖了部分壳聚糖,减小了亲水基团与水分子的接触面积。

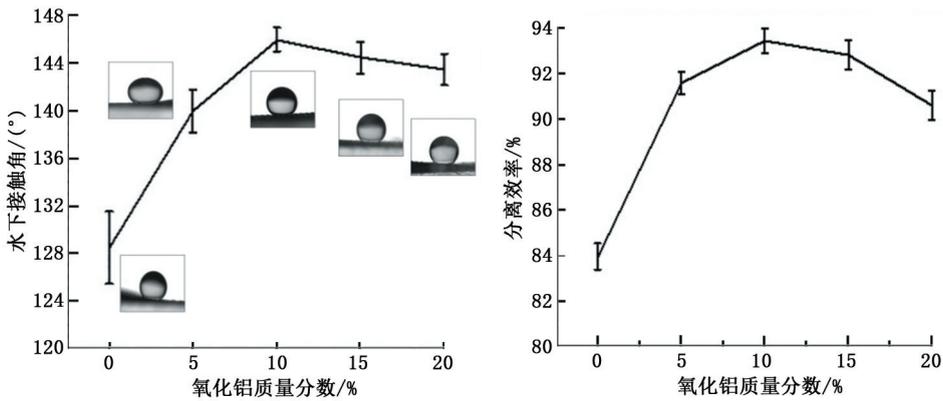


图8 氧化铝质量分数对水下接触角和分离效率的影响

Fig. 8 Influence of mass fraction of alumina on underwater contact angle and separation efficiency

2.3.5 氧化铝粒径

氧化铝粒径对分离效率的影响见图9。可以看出,分离效率随着氧化铝粒径的增大先增大后减小,在粒径为20 μm时达到最大为94.18%,在粒径为40 μm时降至92.62%。当油水混合物经过不锈钢筛网时,油水混合物中的油滴可在筛网表面轻易地滚动,而水滴快速铺展开来填充到微纳米结构的表面。随着氧化铝粒径的进一步增大,一定程度上改善了网片的表面结构,减小了微纳米结构的空隙,进而阻碍了水滴的透过,导致分离效率降低。并且,虽大大粒径的氧化铝虽然能提供较好的粗糙度,但其本身不具备亲水疏油的性质,对分离效率不是正相

关的影响。

2.3.6 循环使用次数

循环使用次数对分离效率的影响见图10。可以看出,分离效率随着改性筛网使用次数的增加呈现渐变减小的趋势,但当循环使用次数多于10次时,分离效率仍超过90%。该改性筛网具有疏油和对油滴黏附的能力,强度较高且使用后的容易清洗,但反复清洗冲刷后使得改性筛网的粗糙度减小,亲水性能减小。

涂覆次数对分离效率有一定的影响,随着涂覆次数的增多,改性筛网的亲水性也随之增加,增加到一定程度后呈下降趋势。分析是多次涂覆将改性筛

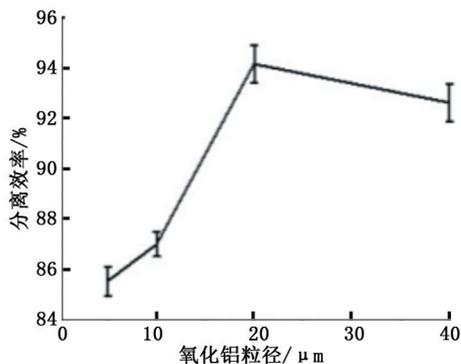


图 9 氧化铝粒径对分离效率的影响

Fig. 9 Influence of size of alumina on separation efficiency

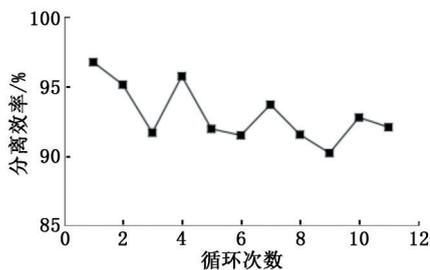


图 10 循环使用次数对分离效率的影响

Fig. 10 Effect of recycle number of modified mesh on separation efficiency

网刻蚀所产生的粗糙度覆盖,一定程度上减小了亲水性,降低了分离效率,但却在一定程度上增大了涂层厚度,有利于增强改性筛网的抗冲刷能力。

### 2.3.7 油品种类

油品种类对分离效率的影响见图 11。可以看出,汽油、柴油、机油、石油醚和石蜡等油品的分离效率均大于 92%,表明改性筛网对多种不同类型的油水混合液均适用。

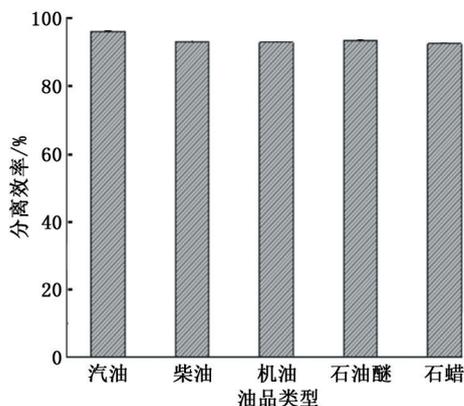


图 11 油品种类对分离效率的影响

Fig. 11 Separation efficiency of different oil

### 2.3.8 盐、碱性环境

不同环境下的接触角和分离效率见图 12 和 13。可以看出,盐水(1.0% NaCl 溶液与油的混合

溶液)或碱性条件(1.0%的氨水与油的混合溶液)下分离效率和接触角与普通水环境下相差不大,表明该材料在盐溶液环境和弱碱溶液环境下均具有稳定的亲水和水下疏油的性质。

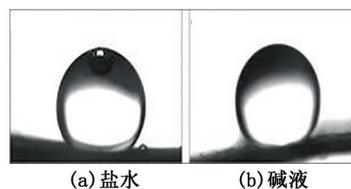


图 12 不同环境下的接触角

Fig. 12 OCA in different solution

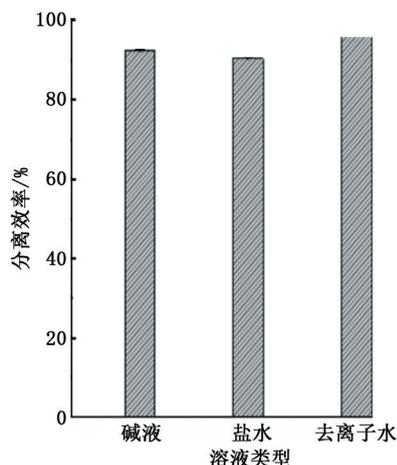


图 13 不同环境下的分离效率

Fig. 13 Separation efficiency under different environment

## 3 结论

(1) 制备的壳聚糖/微米氧化铝改性筛网具有良好的水下亲水/疏油性能,可以用于油水分离。当  $\text{Fe}^{3+}$  的刻蚀时间为 60 min 时,接触角和分离效率达到最大,分别为  $146^\circ$  和 94.28%。当壳聚糖质量分数为 0.4% 时,接触角和分离效率达到最大,分别为  $146^\circ$  和 93.28%。当氧化铝质量分数为 10% 时,接触角和分离效率达到最大,分别为  $146^\circ$  和 93.44%。当氧化铝粒径为 20  $\mu\text{m}$  时,分离效率最大为 94.18%。

(2) 制备的壳聚糖/微米氧化铝改性筛网重复使用 10 次时,分离效率仍超过 92%。

(3) 制备的壳聚糖/微米氧化铝改性筛网在盐溶液环境和弱碱溶液环境下均具有稳定的水下亲水/疏油性能,并且可用于分离多种不同类型的油水混合物。

## 参考文献:

- [1] 胡文瑞,鲍敬伟. 石油行业发展趋势及中国对策研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2018,42(4): 1-10.  
HU Wenrui, BAO Jingwei. Development trends of oil industry and China's countermeasures[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2018,42(4):1-10.
- [2] 马西庚,张翼,张传平. 利用压降预测管道漏油量[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2008,32(5):114-116.  
MA Xigeng, ZHANG Yi, ZHANG Chuanping. Prediction on oil pipeline leak quantities using pressure drop[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2008,32(5):114-116.
- [3] 范金石,段嘉昕,朱海涛. 壳聚糖/纳米氧化硅筛网亲水疏油改性及其油水分离性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2017,38(2): 48-53.  
FAN Jinshi, DUAN Jiixin, ZHU Haitao, et al. Hydrophilicity/oleophobicity and oil-water separation property of chitosan/nanosilica modified stainless steel mesh[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017,38(2):48-53.
- [4] 丁鹏,台秀梅,杜志平. 耐腐蚀超疏水超亲油不锈钢网的制备及其在油水分离过程中的应用[J]. 日用化学工业, 2018,48(5):272-277.  
DING Peng, TAI Xiumei, DU Zhiping. Preparation of anti-corrosion superhydrophobic/superoleophilic stainless steel mesh and its application in oil/water separation[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2018,48(5): 272-277.
- [5] FRATZL P. Biomimetic materials research: what can we really learn from nature's structural materials[J]. Journal of the Royal Society Interface, 2007,4(15):637-642.
- [6] AKSAY I A, TRAU M, MANNE S, et al. Biomimetic pathways for assembling inorganic thin films[J]. Science, 1996,273(5277):892-898.
- [7] ZHANG X, LI Z, LIU K, et al. Bioinspired multifunctional foam with self-cleaning and oil/water separation[J]. Advanced Functional Materials, 2013,23(22): 2881-2886.
- [8] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. Advanced Materials, 2002, 14(24):1857-1860.
- [9] BHUSHAN B, YONG C J. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction[J]. Progress in Materials Science, 2011,56(1):1-108.
- [10] WANG G Y, GUO Z G, LIU W M, et al. Interfacial effects of superhydrophobic plant surfaces: a review[J]. Bionic Engineer, 2014,11(3):325-345.
- [11] LIU K S, CAO M Y, FUJISHIMA A, et al. Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19):10044-10094.
- [12] KRAISIT P, LUANGTANA-ANAN M, SARISUTA N. Effect of various types of hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) films on surface free energy and contact angle[J]. Advanced Materials Research, 2015,1060:107-110.
- [13] SCHELLBACH S L, MONTEIRO S N, DRELICH J W. A novel method for contact angle measurements on natural fibers[J]. Materials Letters, 2016,164:599-604.
- [14] FENG L, ZHANG Z, MAI Z, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010,43(15):2012-2014.
- [15] 刘山虎,许庆峰,邢瑞敏,等. 超疏水油水分离材料研究进展[J]. 化学研究, 2015,26(6):561-569.  
LIU Shanhu, XU Qingfeng, XING Ruimin, et al. Research progress of superhydrophobic materials for oil-water separation[J]. Chemical Research, 2015,26(6): 561-569.
- [16] WANG L, YANG S, WANG J, et al. Fabrication of superhydrophobic TPU film for oil-water separation based on electrospinning route[J]. Materials Letters, 2011,65(5):869-872.
- [17] JIN C, LI J, HAN S, et al. A durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion-resistant coating with rose-like ZnO nanoflowers on a bamboo surface[J]. Applied Surface Science, 2014,320:322-327.
- [18] 范金石,雷东,段嘉昕,等. 壳聚糖/纳米氧化钛亲水疏油改性筛网的制备及其油水分离性能[J]. 功能材料, 2018,49(12):12190-12194.  
FAN Jinshi, LEI Dong, DUAN Jiixin, et al. Hydrophilicity/oleophobicity and oil-water separation property of chitosan/nano-titanium modified stainless steel mesh[J]. Journal of Functional Materials, 2018,49(12): 12190-12194.
- [19] WANG Q, CUI Z, XIAO Y, et al. Stable highly hydrophobic and oleophilic meshes for oil-water separation[J]. Applied Surface Science, 2007,253(23):9054-9060.