

磷氮阻燃剂/纯丙烯酸树脂光固化复合膨胀阻燃涂层 制备及膨胀行为

卜江, 梁红波, 刘彦余, 黄圣梅, 熊磊, 徐海涛

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: **目的** 制备一种新型磷氮类紫外光固化膨胀阻燃涂层, 研究磷氮复合成分对阻燃性能及膨胀行为的影响。**方法** 采用丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯为原料制备环氧侧基聚丙烯酸酯, 进一步利用丙烯酸开环环氧制备光固化聚丙烯酸酯, 并结合前期所合成的含磷单体磷杂环丙烷磷酸酯(PGMH)和含氮光固化单体三嗪基四丙烯酸酯(BDAETH)制备光固化膨胀阻燃涂层。通过热重法和红外光谱研究了 PGMH 对光固化聚丙烯酸酯固化膜热降解机理的影响。采用极限氧指数对涂层阻燃性能进行研究, 设计并自制设备对涂层的膨胀行为进行监测。**结果** 随着磷氮复合阻燃剂的添加, 涂层在 450~480 °C 之间快速膨胀, 其最大单向膨胀度可达 14。膨胀碳层隔绝氧气, 从而提升阻燃性能, 将光固化聚丙烯酸酯的氧指数从 19 提升到 28.5。**结论** 磷氮复合阻燃剂的添加可有效赋予涂层在升温或燃烧过程中的膨胀特性, 生成隔绝氧气的膨胀碳层, 提高涂层的阻燃性能。

关键词: 光固化; 膨胀阻燃涂层; 膨胀行为

中图分类号: TQ637 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)08-0055-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.08.010

Preparation and Expansion Process of Phosphorus-Nitrogen-containing Flame Retardant/Polyacrylate UV Curable Intumescent Hybrid Coating

BU Jiang, LIANG Hong-bo, LIU Yan-yu, HUANG Sheng-mei, XIONG Lei, XU Hai-tao

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare a new UV curable intumescent flame retardant coating, and investigate the influences of the phosphorus-nitrogen-containing flame retardant on the flame retardant property and expansion process of polyacrylate. **Methods** UV curable polyacrylate was synthesized using butyl acrylate, methyl methacrylate and glycidyl methacrylate, which were blended in different ratios with 2,2-dimethyl-1,3-propanediol glycerol-methacrylate phosphate (PGMH) and N,N'-Bis(2,4-di(acryloyloxyethyl)-[1,3,5]-triazin-2-yl)-hexane-1,6-diamine (BDAETH) to prepare UV curable intumescent flame retardant coatings. The

收稿日期: 2015-02-28; 修订日期: 2015-03-23

Received: 2015-02-28; Revised: 2015-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(51103069, 21364008); 航空科学基金(2014ZF56018)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51103069 and 21364008), and Foundation of Aeronautics of China (2014ZF56018)

作者简介: 卜江(1989—), 男, 江西人, 硕士研究生, 主要研究阻燃涂层。

Biography: BU Jiang (1989—), Male, from Jiangxi, Master graduate student, Research focus: flame retardant coating.

通讯作者: 梁红波(1976—), 男, 河南人, 博士, 教授, 主要从事高性能涂层及有机无机杂化材料的研究工作。

Corresponding author: LIANG Hong-bo (1976—), Male, from Henan, Ph. D., Professor, Research focus: high-performance coatings and organic-inorganic hybrid materials.

influence of PGMH on the thermal degradation mechanism of UV curable polyacrylate was studied by thermal gravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The flame retardant properties and the expansion process of the intumescent flame retardant coatings were further monitored by limiting oxygen indexes and self-made equipment. **Results** The addition of phosphorus-nitrogen-containing flame retardant could greatly improve the coating to expand in the temperature range of 450 ~ 480 °C and the maximum unidirectional expansion degree reached 14. The expansion coating could isolate oxygen and thus improve the coating's limiting oxygen index from 19 to 28.5. **Conclusion** The addition of phosphorus-nitrogen-containing flame retardant enabled polyacrylate to expand during increasing temperature or combustion and to form expansion char to isolate oxygen. As a result, the flame retardant properties were improved.

KEY WORDS: UV curable; flame retardant coating; expansive behavior

紫外(UV)光固化技术因其固化速度快,生产效率高,污染少,节能,固化后产物性能优异等优点,被广泛应用于粘合剂、涂料、油墨等行业^[1-4]。高分子材料具有可燃、易燃等缺点,给人们的生命和财产安全带来威胁,大量事实和实验证明,高分子材料通过阻燃处理后,可有效减少火灾隐患^[5-6],因而近年来,其热稳定性受到了越来越广泛的关注^[7-9]。

有机磷在降解过程中会生成磷酸盐,从而吸收水分,促进形成不易燃烧的碳层。近年来有很多文献报道^[10-12],往含磷分子上引入可用于UV固化的碳碳双键,将其添加到涂层配方中,可改善涂层的阻燃性能,其中以三氯氧磷、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)等含磷体系的研究较多。膨胀型阻燃涂层在受热过程中会产生许多不燃的气体,可使生成的碳层发生膨胀,从而形成一层多孔而致密的碳层,起到隔绝基材表面与外界空气的作用,能有效抑制或减缓火势的蔓延。Seema Agrawal等人^[2]利用3-(3-氨基苯)磷制备磷膨胀型阻燃剂,并对其极限氧指数、热降解行为和膨胀行为进行了研究,其中氧指数最高的一组配方可以达到38.5,而且也具有良好的单向膨胀度和热稳定性。碳层的膨胀度直接影响到隔绝空气能力的强度,之前有文献研究了不同配方与碳层膨胀度的关系^[13-16],但是研究碳层膨胀过程动力学方面的文献较少。

文中以纯丙烯酸酯树脂(PEA)为基体树脂,向其添加本项目组合成的磷/氮阻燃剂,设计了不同的膨胀阻燃配方,重点研究不同复合配方涂层在受热过程中的膨胀行为动力学。

1 实验

1.1 材料

购买的原材料如表1所示,自制的材料为磷杂环

丙烯酸酯磷酸酯(PGMH)和三嗪基四丙烯酸酯(BDAETH)。PGMH采用三氯氧磷、丙烯酸羟丙酯等原料合成;BDAETH采用三聚氯氰、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等原料合成^[17]。其结构如图1所示。

表1 原材料

Tab.1 Raw materials

材料	纯度	厂家
丙烯酸正丁酯(BA)	化学纯	西陇化工股份有限公司
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	化学纯	西陇化工股份有限公司
甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)	化学纯	西陇化工股份有限公司
丙烯酸(AA)	化学纯	西陇化工股份有限公司
石油醚	化学纯	西陇化工股份有限公司
二丁基二月桂酸锡(DBTL)	化学纯	上海试剂一厂
偶氮二异丁腈(AIBN)	分析纯	上海青析化工科技有限公司
对羟基苯甲醚(MEHQ)	化学纯	上海阿拉丁化工有限公司

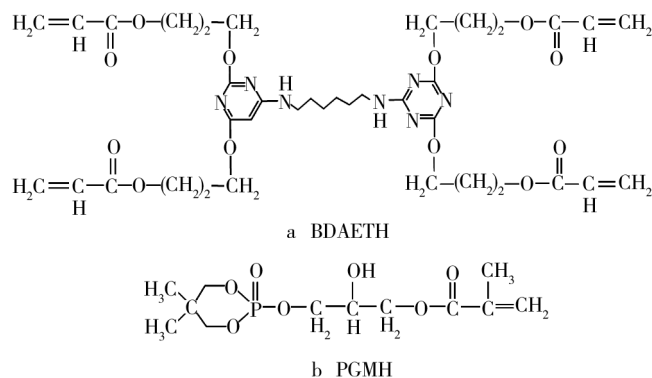


图1 BDAETH和PGMH的结构

Fig.1 The structure of BDAETH and PGMH

1.2 PEA的合成

分别称取45.1 g BA, 50.0 g MMA和25 g MGA, 加入到500 mL的三口烧瓶中, 添加100 mL甲苯作为溶剂, 充分搅拌均匀后, 加入3 g AIBN作为引发剂, 在80 °C的条件下反应8 h。待温度降至室温时, 用石油醚多次沉降, 得到环氧侧基丙烯酸酯树脂低聚物。

称取一定量该低聚物溶于乙酸丁酯中,在 80 ℃ 的条件下缓慢滴加丙烯酸,丙烯酸总量与环氧基的物质的量比为 1.05 : 1,并添加 3% (质量分数) 的二月桂酸

二丁基锡作为催化剂和 3% 的 MEHQ 作为阻聚剂。其合成路线如图 2 所示。

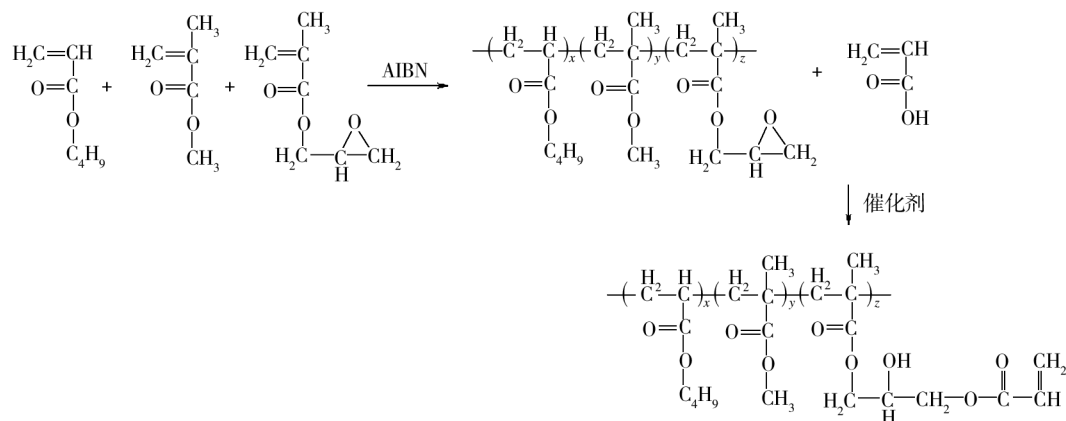


图 2 PEA 的合成路线图

Fig. 2 Synthetic route of PEA

1.3 测试与表征

采用傅里叶红外光谱 (FTIR) 对合成的树脂进行表征,采用 Diamond TG/DTA 热重分析仪 (美国 Perkin Elmer 公司) 对其热降解行为进行分析。采用 HC-2 氧指数仪 (江宁县分析仪器厂),按 ASTM D2863 测量固化样品极限氧指数值 (LOI),采用自制装置 (图 3) 对其膨胀行为进行研究。自制装置主要包括电热炉、温控仪以及用于实时监测的摄像头^[16-17]。其中,实时监测采用 Matlab 软件,主要包括图像边缘识别、特征提取和计算特征参数等^[18-19]。

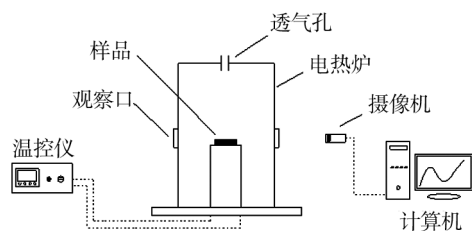


图 3 膨胀行为研究装置

Fig. 3 Self-made equipment to monitor expansion process

2 结果与讨论

2.1 光固化纯丙烯酸树脂的表征

图 4 为环氧侧基聚丙烯酸酯和光固化聚丙烯酸酯的红外光谱图。可以看出,经丙烯酸开环后,在 909

cm^{-1} 处的环氧特征吸收峰已几乎消失,且在 812 cm^{-1} 处出现了丙烯酸双键的特征峰,表明丙烯酸双键成功接枝在聚丙烯酸酯侧基。

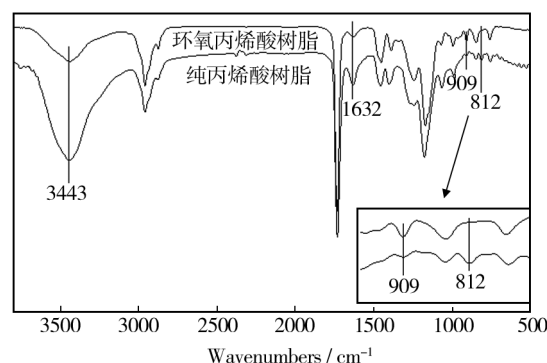


图 4 聚丙烯酸酯树脂红外光谱图

Fig. 4 FTIR of polyacrylate resin

2.2 含磷单体对光固化纯丙树脂热降解行为的影响

通过热重分析法研究含磷丙烯酸酯单体对光固化纯丙树脂热降解行为的影响。向 PEA 中添加不同组分的 PGMH,结果见图 5,相应的数据列于表 2。

从图 5 可以看出,光固化纯丙树脂漆膜的降解过程主要分两个阶段:在 $250 \sim 440 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内为第一阶段,也是树脂降解的主要阶段,失重率达 78%;第二阶段为 $440 \sim 580 \text{ }^{\circ}\text{C}$,在这个范围内树脂降解的残留物进一步氧化分解完全, $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的残炭量几乎为 0。同时,随着含磷单体的添加,漆膜的低温热

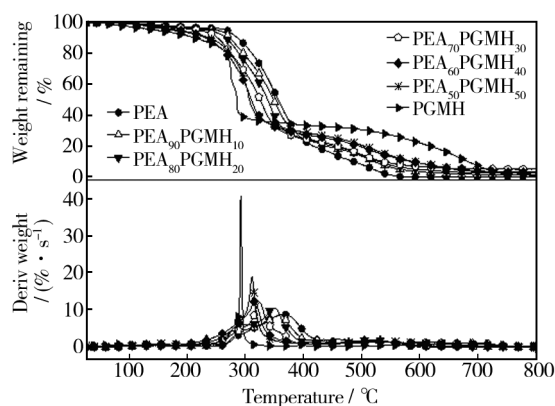


图5 PGMH/PEA 固化漆膜热失重曲线

Fig. 5 TGA curves of the UV cured PGMH/PEA samples

表2 含磷阻燃涂层的热重曲线分析

Tab. 2 Analysis of TGA curves of the UV cured PGMH/PEA samples

Samples	Temperature at specific weight loss/°C		Residue at 600 °C /%
	$t(5\%)$	$t(80\%)$	
PEA	267	417	0.1
PEA ₉₀ PGMH ₁₀	242	440	3.5
PEA ₈₀ PGMH ₂₀	227	453	4.9
PEA ₇₀ PGMH ₃₀	214	460	7.1
PEA ₆₀ PGMH ₄₀	180	496	9.1
PEA ₅₀ PGMH ₅₀	167	505	9.1
PGMH	140	618	22.1

稳定性下降,而高温热稳定性则大大增强,由表2数据可以得知,漆膜5%的失重温度由267℃下降到167℃,而80%失重温度则由417℃提升至505℃,600℃的残炭量由0.1%显著提升至9.1%。

2.3 含磷单体对光固化纯丙树脂热降解机理的影响

采用红外光谱对光固化 PEA₆₀PGMH₄₀ 漆膜和 PEA 漆膜在不同温度下残炭的结构进行表征,从而探讨含磷单体的添加对光固化纯丙树脂热降解机理的影响。PEA 在 550℃ 时降解完全,而 PEA₆₀PGMH₄₀ 则是一直到了 600℃ 仍然存在一定的残炭。图6为 PEA 固化膜在 200~500℃ 之间的红外光谱图。可以看出,400℃ 以下时,酯基在 1734 cm⁻¹ 处的 C=O 吸收峰变化较小;随着温度的升高,1152,1061 cm⁻¹ 等处的 C—O 特征吸收峰逐渐减弱,2961 cm⁻¹ 处 —CH₃— 和 —CH₂— 的振动峰强度逐渐减小,3520,989 cm⁻¹ 等

处的 C—O—H 特征吸收峰强度也逐渐减弱。这说明在 400℃ 以下时,主要是侧链烷基及羟基的降解。在 400~450℃ 范围内,C=O 的吸收峰由 1734 cm⁻¹ 移动到 1706,3421 cm⁻¹ 处的 —OH 吸收增强,同时在 3026,1584,869 cm⁻¹ 等处出现了新的 H—C=C—H 吸收峰,说明在这个温度范围内,发生了酯基降解,生成羧酸,并生成了不饱和双键。在温度高于 450℃ 时,图谱中 3000 cm⁻¹ 左右及 869 cm⁻¹ 处的 C—H 特征吸收峰及 1451,1389 cm⁻¹ 等处的 —CH₃ 和 —CH₂— 面外弯曲振动峰全部消失,说明聚合物进一步脱氢氧化,最终完全降解成小分子。

图7为 PEA₆₀PGMH₄₀ 固化膜在 200~600℃ 间的红外光谱图。从图7可以看出,1066,1007 cm⁻¹ 等处的 P—O—C 特征吸收峰强度在 310℃ 逐渐减小,并在 340℃ 消失;同时,在 310℃ 出现了 1806 cm⁻¹ 处的

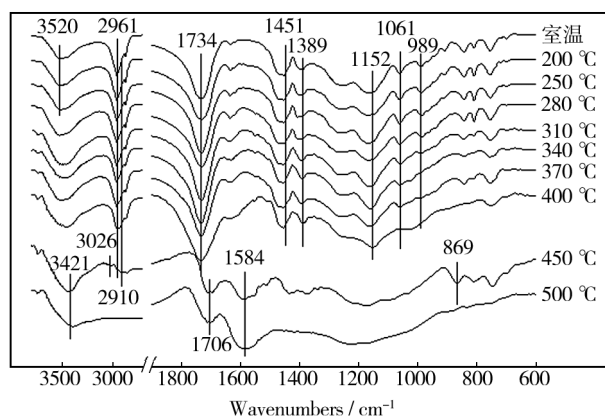
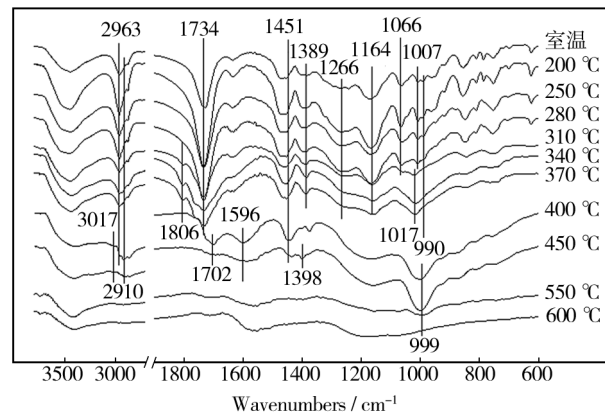


图6 PEA 固化膜在 200~500℃ 间的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of PEA cured film during the thermal degradation in the range of 200~500 °C

图7 PEA₆₀PGMH₄₀ 固化膜在 200~600℃ 间的红外光谱图Fig. 7 FTIR spectra of PEA₆₀PGMH₄₀ cured film during the thermal degradation in the range of 200~600 °C

酸酐的 C=O 吸收峰及 1017 cm⁻¹ 处的 P—C 复杂化合物的吸收峰,这主要由 PGMH 降解产生,同时生成磷酸促进树脂降解。与纯树脂的降解红外图谱对比可以看出,加入 PGMH 后,酯基降解温度从 450 ℃ 降低到 400 ℃。在 400 ℃ 时,出现了 990 cm⁻¹ 处的新峰,为 P—O—P 的特征吸收峰,1702,1596,3017 cm⁻¹ 处为树脂降解产生的羧酸及不饱和烃类,并进一步降解形成炭层。当温度继续升高至 500 ℃ 时,固化膜中只有 1596 cm⁻¹ 处的稠环 C=C 吸收峰。

2.4 极限氧指数

前期研究结果表明^[16],P2N1(即 *m*(BDAETH) : *m*(PGMH)=2 : 1) 具有较好的膨胀及阻燃性能,所以本文中用其作为膨胀阻燃剂,按不同比例添加在 PEA 树脂中,制备膨胀阻燃涂层,表 3 为具体配方比例和氧指数。可以看出,当含 PN 量较少时,磷氮阻燃剂中的磷不足以促使树脂有效成炭,且含氮成分生成的不燃性气体也不足以使体系膨胀,涂层氧指数提升不明显;当 PN 达到一定添加量时,阻燃体系中的磷、氮元素含量足以催化体系成炭膨胀,从而氧指数得到显著提升;随着 PN 的添加量继续增大,过剩的磷氮元素对阻燃涂层氧指数的提升趋势变缓,使得阻燃效率有所降低。

表 3 磷氮复合阻燃涂层配方及氧指数
Tab.3 The flame retardant coating formulation and LOI value

配方	PEA/g	PETA/g	PN/g	氧指数
PEA	10.0	3.0	0	19
PEA ₉₀ PN ₁₀	9.0	2.7	1.3	21
PEA ₈₀ PN ₂₀	8.0	2.4	2.6	23
PEA ₇₀ PN ₃₀	7.0	2.1	3.9	26.5
PEA ₆₀ PN ₄₀	6.0	1.8	5.2	27.4
PEA ₅₀ PN ₅₀	5.0	1.5	6.5	28.5

2.5 涂层的膨胀性能

膨胀阻燃涂层实现其阻燃效果的最重要途径是涂层在受热或者遇火时,降解膨胀形成泡沫炭层,此炭层导热系数低,而且难以燃烧,在基材与火焰之间形成一层屏障,从而提高阻燃性能,因此膨胀行为非常重要。各固化漆膜单向膨胀度随温度的变化曲线见图 8,最大单向膨胀度及膨胀起始温度见表 4。

从图 8 可以明显看出,单组分的 PEA 涂层在受热

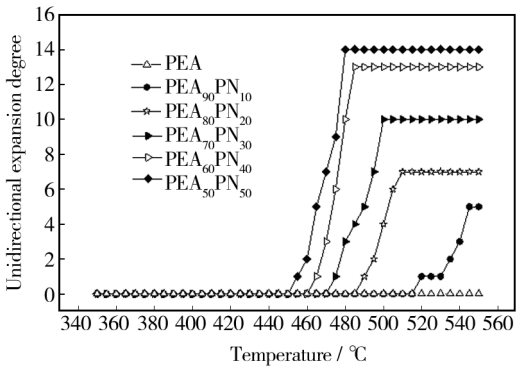


图 8 磷氮阻燃剂含量不同的涂层单向膨胀度随温度的变化
Fig.8 Curves of unidirectional expansion of the cured film with increasing temperature

表 4 磷氮阻燃剂含量不同的涂层膨胀性能
Tab.4 Expansion properties of the cured film with increasing temperature

配方	最大单向膨胀度	膨胀起始温度/℃
PEA	—	—
PEA ₉₀ PN ₁₀	5	515
PEA ₈₀ PN ₂₀	7	485
PEA ₇₀ PN ₃₀	10	470
PEA ₆₀ PN ₄₀	13	460
PEA ₅₀ PN ₅₀	14	450

时没有膨胀,而随着 PN 比例的增大,涂层的单向膨胀度也随之增大。当 PN 比例较少时,涂层中的含磷量不足以催化树脂成炭,氮含量也不足以促使炭层充分膨胀,所以单向膨胀度较小;随着 PN 添加量的增加,磷氮元素的催化膨胀作用加强,同时生成的不燃气体量也随之增加,此时体系的单向膨胀度也随之增大。随着 PN 比例的增加,膨胀起始温度却不断降低。这是由于随着涂层中磷含量的增多,对树脂的催化降解作用逐渐增强,促使树脂在较低温度时就降解成炭,同时 BDAETH 降解产生的不燃性气体促进炭层快速膨胀。由表 4 可知,膨胀阻燃涂层的最大单向膨胀度为 14 倍。

3 结论

- 1) 基于合成的树脂、磷氮单体杂环丙烯酸酯磷酸酯和三嗪基四丙烯酸酯制备了光固化膨胀阻燃涂层。
- 2) 添加一定量的含磷单体可以增加纯丙树脂的热降解速度,其氧指数达到 28.5。

3) 成功实时监测了涂层的膨胀过程。涂层具有良好的膨胀效果,其在 450 ~ 480 °C 范围内快速膨胀,最大膨胀度达到 14 倍。

参考文献

- [1] 陈浩锦,刘晓国. 水性 UV 树脂的研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 142—147.
CHEN Hao-jin, LIU Xiao-guo. Research Progress of Waterborne UV Resin[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 142—147.
- [2] CHEN L, SONG L, LY P, et al. A New Intumescent Flame Retardant Containing Phosphorus and Nitrogen: Preparation, Thermal Properties and Application to UV Curable Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(1): 59—66.
- [3] ALONGI J, BLASIO A D, CAROSIO F, et al. UV-cured Hybrid Organic-Inorganic Layer by Layer Assemblies: Effect on the Flame Retardancy of Polycarbonate Films[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 107(4): 74—81.
- [4] 梁红波,李京,熊磊,等. 基于光固化超支化聚氨酯的 SiO₂/TiO₂ 有机无机杂化涂料的制备及表征[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 124—129.
LIANG Hong-bo, LI Jing, XIONG Lei, et al. Preparation and Characterization of SiO₂/TiO₂ Organic-Inorganic Hybrid Coatings Based on UV Curable Hyperbranched Polyurethane[J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 124—129.
- [5] LEVCHIK S V, WEIL E D. Flame Retardancy of Thermoplastic Polyesters—A Review of the Recent Literature[J]. Polymer International, 2005, 54(1): 11—35.
- [6] 李庆蛟. 阻燃 ABS 的制备、性能及热降解机理研究[D]. 太原: 中北大学, 2013.
LING Qing-jiao. Study on the Mechanism of the Preparation, Properties and Thermal Degradation of Flame Retardant ABS Material[D]. Taiyuan: North University of China, 2013.
- [7] DOGAN M, MURAT Unlu S. Flame Retardant Effect of Boron Compounds on Red Phosphorus Containing Epoxy Resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 99: 12—17.
- [8] KLINKOWSKI C, WAGNER S, CIESIELSKI M, et al. Bridged Phosphorylated Diamines: Synthesis, Thermal Stability and Flame Retarding Properties in Epoxy Resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106: 122—128.
- [9] DERAKHSHESH Z, KHORASANI M, AKHLAGHI S, et al. Design and Optimization of an Intumescent Flame Retardant Coating Using Thermal Degradation Kinetics and Taguchi's Experimental Design[J]. Polymer International, 2012, 61(6): 926—933.
- [10] 喻龙宝, 刘晓飞, 周铭, 等. 单体型膨胀型阻燃剂阻燃丙烯酸树脂及其防火涂料的热性能研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(5): 30—32.
YU Long-bao, LIU Xiao-fei, ZHOU Ming, et al. Thermal Performance of Acrylic Resin and Its Fire-proofing Coatings Comprising Monomeric Intumescent Flame Retardant[J]. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(5): 30—32.
- [11] WANG X, SONG L, XING W, et al. A Effective Flame Retardant for Epoxy Resins Based on Poly(DOPO Substituted Dihydroxyl Phenyl Pentaerythritol Diphosphonate)[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 125(3): 536—541.
- [12] LIANG H, SHI W. Thermal Behaviour and Degradation Mechanism of Phosphate Di/Triacrylate Used for UV Curable Flame-retardant Coatings[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84(3): 525—532.
- [13] LIANG H, SHI W, GONG M. Expansion Behaviour and Thermal Degradation of Tri(Acryloyloxyethyl) Phosphate/Methacrylated Phenolic Melamine Intumescent Flame Retardant System[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(1): 1—8.
- [14] 马志领, 卢光玉. 膨胀型阻燃剂阻燃环氧树脂的阻燃性能及其影响因素[J]. 中国塑料, 2010, 24(8): 45—48.
MA Zhi-ling, LU Guang-yu. Flame Retardant Performance and Its Influencing Factors of Flame Retardant Epoxy Resin Expansion[J]. China Plastics, 2010, 24(8): 45—48.
- [15] QIAN Y, WEI P, JIANG P, et al. Synthesis of a Novel Hybrid Synergistic Flame Retardant and Its Application in PP/IFR[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(6): 1134—1140.
- [16] BU J, LIANG H B. Preparation and Expansion Properties of a Novel UV Curable Intumescent Flame Retardant Coating[DB/OL]. <http://link.springer.com/article/10.1007/s10973-015-4733-7>, 2015-05-20/2015-07-29.
- [17] 刘彦余. 磷氮复合光固化膨胀阻燃体系的性能及其膨胀机理研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2014.
LIU Yan-yu. Preparation and Expansion Mechanisms of UV Curable Phosphorus-Nitrogen Intumescent Flame Retardant Coatings[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2014.
- [18] 曲彦平, 于森, 耿新. 图像处理技术在镀镍层腐蚀保护等级评定中的应用[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 80—82.
QU Yan-ping, YU Miao, GENG Xin. Rating System of the Nickel Coating Corrosion Protection Grade Based on Image Processing[J]. Surface Technology, 2008, 37(1): 80—82.
- [19] 徐中, 王健, 李颖. 仿生涂层磨损及其与表面形貌的关联性研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 9—11.
XU Zhong, WANG Jian, LI Ying. Research of Abrasion of Bionic Coatings and Its Relevance with Surface Morphology[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 9—11.