УДК 541.64: 539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

А.А. Кухтенкова, студент, В.А. Ломовской[®], заведующий кафедрой, К.И. Горбатенко, студент

Кафедра прикладной механики и основ конструирования МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия [®] Автор для переписки, e-mail: anastasij-92@mail.ru

> Методом релаксационной спектрометрии исследованы диссипативные явления в пленках поливинилового спирта различных молекулярных масс и степеней гидратации. На спектре внутреннего трения в виде пиков механических потерь выявлены два релаксационных перехода (а- и β-пики) и один фазовый первого рода (δ-пик). Найдено, что снижение степени гидратации и увеличение степени кристалличности в поливиниловом спирте существенно повышает температуру а-перехода. С увеличением молекулярной массы а-пик смещается в сторону более высоких температур. Температурное положение β-пика на спектре от молекулярной массы не зависит, но меняется в зависимости от степени гидратации. Зафиксировано резкое падение частоты колебаний в области а-перехода и плавное снижение частоты в области температур β-перехода. Установлено, что величина дефекта модуля, определяемая по частоте колебаний в области а-перехода, не зависит от молекулярной массы и степени гидратации поливинилового спирта.

> **Ключевые слова:** переходы а, β, δ; поливиниловый спирт, релаксация, релаксационная спектрометрия, стеклование.

RELAXATION PHENOMENA IN POLYVINYL ALCOHOL

A.A. Kukhtenkova, V.A. Lomovskoy^a, K.I. Gorbatenko

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia [®] Corresponding author e-mail: alikberovalyu@mail.ru

Dissipative effects are investigated by means of relaxation spectrometry in films of polyvinyl alcohol with various molecular weight and hydration degree. Peaks of mechanical loss reveal two relaxation transitions (a- and β -peaks) and one first order phase transition (δ -peak). It is found that decrease of hydration degree and increase of crystallinity degree in polyvinyl alcohol essentially increases temperature of a-transition. The a-peak shifts to the higher temperatures area with growth of the molecular weight. Situation of the β -peak does not depend on molecular weight but changes depending on hydration degree. Change of oscillation frequency is noted in area of a- and β -transition, which is indicative of shear modulus defect.

Keywords: transitions a, β, δ ; polyvinyl alcohol, relaxation, relaxation spectrometry, vitrification.

Поливиниловый спирт (ПВС) имеет широкое практическое применение (биомедицинские материалы, сорбенты, газоразделительные и ультрафильтрационные мембраны, упаковочные материалы и т. п.). На его основе синтезируют пористый поливинилформаль (ППВФ). ППВФ находит широкое применение, он используется как новый высокосорбционный безворсовый материал для медицины, для фильтрации и поглощения воды из очищаемых сред, а также для извлечения радионуклидов из водных и водноорганических растворов [1]. Поскольку ППВФ получают путем ацеталирования ПВС, то получаемые конденсационные структуры ППВФ зависят от структуры исходного ПВС. В зависимости от молекулярной массы и вязкостных характеристик водных растворов ПВС наблюдается изменение сорбционных свойств получаемого ППВФ. Кроме изменения водосорбционных свойств изменяется и пористость получаемого материала и его физико-механические характеристики. При этом изменение этих характеристик происходит не в во всем объёме, а в локальных областях, что приводит (при

Релаксационные явления в поливиниловом спирте

больших скоростях прокачки обезвоживаемых углеводородных жидкостей) к появлению сквозных каналов в структуре получаемых из ППВФ фильтроэлементов. Многие свойства ПВС были исследованы и подробно описаны еще в 1960-е годы Ушаковым С.Н. [2]. В более поздних работах исследовались свойства плёнок поливинилового спирта с применением методов статической сорбции, дифференциальной сканирующей калориметрии [3], рентгеноструктурного анализа [4, 5], а также проводились физико-механические испытания ПВС при различной относительной влажности [5]. Методом инфракрасной спектроскопии была исследовании система водородных связей в слабогидратированных пленках ПВС [6, 7]. Методом ЯМР-спектроскопии изучалась гидратация поливинилового спирта [8]. В силу гидрофильности данного полимера пленки ПВС содержат некоторое количество остаточной воды, что влияет на их физико-механические свойства.

Поскольку свойства ПВС влияют на сорбционные характеристики синтезируемого из него в нашей лаборатории ППВФ, цель данной работы заключалась в исследовании влияния молекулярной массы и степени гидратации ПВС на его физико-химические характеристики, определяемые по спектрам внутреннего трения. Эти характеристики позволяют выявить не только температурно-частотные области структурной устойчивости ПВС, но и дать трактовку структурного происхождения наиболее интенсивных релаксационных процессов, приводящих к потере этой структурной устойчивости.

В работе использовался поливиниловый спирт марки MOWIOL Kurary Specialities Europe со степенью гидролиза равной 88 и с различной молекулярной массой, которую определили вискозиметрически. Она составила 22·10³, 55·10³, 68·10³ и 81·10³.

Исследование внутреннего трения проводилось методом релаксационной спектрометрии [9]. В последнее время анализ спектров внутреннего трения интенсивно используется для исследования различных по химическому строению материалов [10–14].

Образцы плёнок поливинилового спирта изготавливались путем полива 8% растворов в дистиллированной воде на стеклянные подложки с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких суток. Затем пленки подвергались дополнительному обезвоживанию в эксикаторе над прокаленным CaCl₂. После этого образцы размером $0.2 \times 5 \times 65$ мм консольно закреплялись в зажимах горизонтального маятника и определяли значения логарифмического декремента затухания крутильных колебаний Λ . По этим данным были построены спектры внутреннего трения $\Lambda=f(T)$.

На спектре Λ =f(T) (рис. 1, кривая 1) наблюдается три пика диссипативных потерь, накладываемых на фон внутреннего трения, который очень слабо и монотонно повышается от $3 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ при изменении температуры от -150° С до $+350^{\circ}$ С (рис. 1, кривая 2). Наиболее интенсивный пик потерь (α -пик) (рис. 1, кривая 1) наблюдается в области температур стеклования ПВС ($T_g \approx 50-80^{\circ}$ С [2]). Согласно положениям релаксационной спектрометрии [9], этот процесс в полимерах связывается с сегментальной подвижностью всей цепи макромолекулы в целом.



Рис. 1. Спектр внутреннего трения пленки ПВС (М = 22·10³) (кривая 1), фон внутреннего трения того же образца (2), ∧ – логарифмический декремент затухания, Т – температура образца. Крутильные колебания с частотой от 1 до 5 Гц.

Более слабый по интенсивности диссипативных потерь процесс наблюдается в области температур от -80°С до +20°С. Данный процесс по своему структурному происхождению классифицируется как β -процесс релаксации, связанный с подвижностью отдельных сегментов макромолекулы, что и является причиной его более слабой интенсивности относительно α -процесса ($\lambda_{\beta max} \ll \lambda_{\alpha max}$).

Третий диссипативный процесс наблюдается в области температур от +170°С до +240°С и его пик, в отличие от α- и β-процессов, имеет значительную степень асимметрии. Этот процесс обозначен как δ-диссипативный процесс. Данных о температурночастотной зависимости этого процесса в ПВС нет, поэтому пока не представляется возможным однозначно определить тип и механизм его внутреннего трения. Если предположить, что данный процесс связан с подвижностью микрообъемных узлов надсегментальных образований [15], то механизм процесса – релаксационный, а если с распадом кристаллических образований, возникающих в объеме ПВС - то фазовый, не зависящий от частоты внешних деформирующих воздействий, выводящих структурные элементы этих образований из состояния механического равновесия.

Исследования, проведенные теплофизическим методом на дифференциальном сканирующем кало-

А.А. Кухтенкова, В.А. Ломовской, К.И. Горбатенко

риметре DSC Q100, TA Instruments (США) обезвоженных образцов ПВС ($M_1=2.1\cdot10^4$ и $M_2=8.4\cdot10^4$) (рис. 2), показали наличие «ступеньки» в области температуры стеклования (α -процесс) и эндотермического эффекта в области температур проявления δ -процесса диссипации на спектрах внутреннего трения (рис. 1), что позволяет отнести этот процесс к диссипативным процессам, возникающим в исследуемой системе при фазовом переходе 1-го рода.

Таким образом, на спектрах внутреннего трения ПВС проявляются три механизма диссипативных потерь: релаксационный (α- и β-процессы), фазовый 1-го рода (δ-процесс) и гистерезисный (фон потерь на спектре).



Рис. 2. Экспериментальные кривые ДСК для пленок ПВС при нагревании со скоростью 10 град/мин. 1 – М = 22·10³, 2 – М = 81·10³.

Для определения структурного происхождения β-процесса релаксации проведено сравнение и теоретический анализ полученных спектров внутреннего трения для ПВС с аналогичными спектрами полиэтилена, описанными в работах [15-17] и поливинилхлорида [18]. Сопоставление структурных формул ПВС, ПЭ и ПВХ, в молекулах которого вместо гидроксильных групп входят полярные атомы хлора, позволяет предположить наличие в спектрах внутреннего трения пиков, отражающих сходные процессы. В спектрах этих полимеров всегда присутствует пик в области отрицательных температур. Согласно данным [9], β-пик полиэтилена обусловлен колебанием метиленовых групп СН, по связи между смежными атомами углерода в цепи макромолекулы (Всн₂-процесс). В случае ПВС к указанному процессу добавляется β_{cuou} процесс, включающий колебательно-вращательное движение групп СНОН. Можно предположить, что происхождение наблюдаемого β-пика не связано с присутствием атомов хлора и группы ОН, поскольку в полиэтилене не содержащих этих элементов такой пик убедительно присутствует в спектре. Наличие β-пиков в спектрах внутреннего трения при разных составов групп в молекулах полимера, дает основание считать, что причиной появления β-пиков в спектре поливинилового спирта не самостоятельное вращение групп определенного типа CH₂ и CHOH, а вибрационные флуктуации углеродной цепи в целом, включающие колебания всех типов групп, в данном случае CH₂ и CHOH.

Однако при проведении измерений, связанных с изменением частоты внешнего деформирующего воздействия возможно разделение и расщепления β -пика на два отдельных процесса β_{cH2} и β_{cH0H} , хотя β_{cH0H} сам сложный процесс и также может быть расщеплён, учитывая возможную подвижность групп OH.

На схеме (рис. 1) представлена структура звена молекулы ПВС и схематически показаны возможные способы ее изгибных и крутильных мод колебаний при образовании β -пика в релаксационном спектре ПВС. Поворот групп CH₂ и CHOH участвует в изгибе углеродной цепи.

На рис. 3 представлены спектры внутреннего трения пленок ПВС с различной молекулярной массой ($M_1=22\cdot10^3$, $M_2=50\cdot10^3$, $M_3=68\cdot10^3$ и $M_4=81\cdot10^3$). Увеличение молекулярной массы ПВС сдвигает положение α-пика от 53°С до 63°С: $T_1=53°$ С, $T_2=62°$ С, $T_3=60°$ С $T_4=63°$ С с увеличением молекулярной массы полимера в два раза и более температура α-перехода увеличивается примерно на 10 градусов и далее остается практически неизменной (рис. 3-6). Выявленные нами закономер-

Релаксационные явления в поливиниловом спирте

ности для ПВС согласуются с выводами относительно целого ряда других полимеров [19, 20].

В то же время для образцов ПВС с различной молекулярной массой остается неизменным положение β-пика, расположенного при более низких температурах. Данный пик имеет вид размытого пологого максимума от -80°С до 0°С.

Положение β-пика на температурной оси не меняется в зависимости от молекулярной массы, следовательно подтверждается тот факт, что β-пик связан только с либрационными флуктуациями фрагментов углеродной цепи.

В процессе эксперимента было обнаружено сильное влияние степени гидратации образцов ПВС на температуру Т_{αтах} α-релаксации. На рис.4 представлены спектры внутреннего трения образцов различной степени гидратации (9.0 мас.%, 25 мас.%, 0.5 мас.%, и менее 0.5 мас.%). Степень гидратации определяли гравиметрически. При сравнении спектров воздушно-сухих образцов, высушенных над CaCl, при комнатной температуре и прогретых до 120°С, при следующих циклах измерений выявлено, что α-пик смещается в сторону повышения температуры. Для воздушно-сухого образца α-пик обнаруживается в области Та1=29°С, для образца высушенного над CaCl, Т_{«2}=45°С, для образца после первого измерения и прогретого в приборе до 120°С-Т_{а3}=53.5°С, при дальнейшем прогреве до 150°C - T_{a4}=61.5°C.

По литературным данным [5, 7], при прогреве плёнок до температуры 150°С свободная вода практически полностью удаляется из пленок, остается только прочно связанная вода, так называемая прочно связанная мода. Таким образом, при уменьшении количества адсорбированной воды температура α-перехода заметно растёт, приближаясь к некоторому максимальному значению. Влияние воды на процессы релаксации в поливиниловом спирте можно объяснить тем, что молекулы воды разрушают сильные водородные связи, возникающие между макромолекулами (взаимодействие одной гидроксильной группы одной цепи макромолекулы с двумя другими гидроксилами других цепей). Так как температура стеклования зависит от числа сильных водородных связей (чем их больше, тем более затруднена сегментальная подвижность), то при уменьшении их числа будет снижаться и температура α-перехода. Можно предположить, что молекулы воды экранируют взаимодействие гидроксильных групп между макромолекулами и тем самым переводят водородные связи из сильных в слабые. Таким образом, с уменьшением адсорбированной воды число слабых водородных связей уменьшается, а сильных - увеличивается, что приводит к повышению температуры Т, и соответственно к увеличению энергии активации α-процесса релаксации. Аналитически связь Т и энергии активации α-процесса будет определена ниже.



Рис. 3. Спектры внутреннего трения дегидратированных пленок ПВС различной молекулярной массы. Кривая $1 - M = 22 \cdot 10^3$; кривая $2 - M = 50 \cdot 10^3$; кривая $3 - M = 68 \cdot 10^3$; кривая $4 - M = 81 \cdot 10^3$.

Влияние степени гидратации также сказывается на форме β -пика на температурной оси спектра внутреннего трения. В воздушно-сухом образце – β -пик начинает проявляться уже при температуре -110°C, а при температуре выше -25°C на него частично накладывается α -пик, в то время как β -пик для полностью дегидратированных образцов чётко проявляется на спектре. Используемый в данной работе метод исследования позволяет определить зависимость частоты свободно-затухающих колебаний от температуры нагрева исследуемого образца. Температурно-частотные зависимости, пропорциональные модулям сдвига, хорошо коррелируют с температурным положением пиков потерь на спектре внутреннего трения, которые имеют релаксационный механизм диссипации



Рис. 4. Спектры внутреннего трения пленок ПВС, М = 22·10³, с различной степенью гидратации. Кривая 1 – воздушно-сухой (9.0 мас.% H₂O), кривая 2 – высушенный в эксикаторе над хлористым кальцием (2.5 мас.% H₂O), кривая 3 – прогретый до 120°C (0.5 мас.% H₂O) (второй цикл измерений), кривая 4 – прогретый до 150°C (менее 0.5 мас.% H₂O) (третий цикл измерений).

(α- и β-процессы) (рис.5-а). В области α-перехода частота резко падает от 3 до 1.5 Гц (рис.5-б) для обезвоженных образцов, что свидетельствует о резком снижении модуля сдвига, так называемый «дефект модуля» [21] (квадрат частоты свободных колебаний пропорционален модулю сдвига). В области β-перехода происходит плавное снижение частоты с увеличением температуры. Локальные области не упругости адигивно складываются и приводят к снижению механической прочности всей структуры ПВС в целом.

Следует отметить, что величина дефекта модуля непосредственно связана с интенсивностью локаль-

ных диссипативных потерь, проявляемых на спектрах внутреннего трения в виде пиков релаксационной природы [22]. Наиболее интенсивным пиком потерь α-процесса является процесс в ПВС с М=5·10⁴ (рис. 3). Это свидетельствует о наименее прочной степени жесткости структуры макромолекул данного ПВС по сравнению с другими, увеличении гибкости и сегментальной подвижности цепи и одновременном уменьшении механических эксплуатационных характеристик изделий на основе ПВС.



Рис. 5. Взаимосвязь спектра внутреннего трения и температурной зависимости частоты свободных затухающих крутильных колебаний для ПВС, М = 22·10³.

Релаксационные явления в поливиниловом спирте

Показано также, что на модуль упругости существенно влияет степень гидратации структуры. На рис. 6 представлены зависимости частоты свободно затухающих колебаний образцов ПВС с разной степенью гидратации. Видно, что в воздушно-сухом образце ПВС частота свободно затухающих крутильных колебаний, а следовательно и модуль упругости, значительно ниже, чем у дегидратированного

(хотя дефект модуля
$$\Delta = \frac{Go - G}{Go}$$
 практически не изменяется).





кривые 2 и 3 – прогретый в приборе до 120°С (второй и третий цикл измерений).



Рис. 7. Дифрактограмма пленки ПВС, М = 81·10³. Кривая 1 – исходный (воздушно-сухой) образец, кривая 2 – прогретый в термошкафу до 120°С.

Процесс дегидратации приводит к изменению в структуре ПВС. На приборе ДРОН-3 с СиК α –излучением в диапазоне углов 2 θ = (4°–60°) были проведены рентгеновские исследования воздушно-сухих образцов и образцов, прогретых до 120°С. Соответствующая рентгенограмма представлена на рис.7. Исходя из качественного анализа рентгенограммы, можно сделать вывод, что уменьшение ширины основного пика ведет к увеличению степени кристалличности. Появление новых дифракционных пиков при других углах дифракции может свидетельствовать о возникновении новых кристаллических модификаций в процессе дегидратации полимера.

Метод релаксационной спектрометрии позво-

ляет вычислить энергию активации U_i для α- и βпереходов по следующему соотношению [23]:

$$U_i = RT \ln \frac{\kappa t}{h\omega}$$

где і = α , β , $\omega = 2\pi v$ – круговая частота свободных крутильных колебаний образца, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана.

Эти данные наряду с другими релаксационными характеристиками (максимальная температура перехода и характерная частота свободно затухающих крутильных колебаний образца) приведены в таблице. Видно, что с уменьшением степени гидратации энергии активации α- и β- релаксационных переходов возрастает, что ещё раз подтверждает наше пред-

А.А. Кухтенкова, В.А. Ломовской, К.И. Горбатенко

положение, что уменьшение степени гидратации приводит к уменьшению числа слабых (имеющих пластифицирующий эффект) водородных связей и к увеличению сильных связей, что приводит и к возрастанию T_{атах} и к увеличению U_a.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что на спектрах внутреннего трения в пленках поливинилового спирта в диапазоне температур (от -150 до + 350°С) обнаруживаются три пика механических потерь: низкотемпературный широкий пик β, интенсивный пик α (релаксационные) и высокотемпературный слабоинтенсивный пик б (фазовый переход 1-го рода). Пик в не меняет своего температурного положения для всех исследованных образцов ПВС различной молекулярной массы, в отличие от температурного положения α-процесса, которое возрастает при увеличении молекулярной массы до значения $\approx 5.10^4$. Наличие слабых водородных связей, обусловленных степенью гидратации ПВС, влияет на положение температурного положения α- и β-процессов. Интенсивность δ-пика практически не зависит от молекулярной массы.

Список литературы:

1. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Горбачёва М.П., Румер И.А., Ломовской В.А., Саунин Е.И. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 2. С. 151–156.

2. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 867 с.

3. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия. Ленинградское отд., 1990. 256 с.

4. Ma X.D., Qian X.-F., Yin J., Zhu Z.-K. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 3. P. 663–664.

5. Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чалых К.А., Пуряева Т.П. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 654–662.

6. Третинников О.Н., Сушко Н.И., Загорская С.А. // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55. № 2. С. 158–164.

7. Буслов Д.К., Сушко Н.И., Третинников О.Н. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 12. С. 2035–2041.

8. Манк В.В., Соломенцева И.М., Баран А.А., Куриленко О.Д. // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 6. С. 1082–1086.

9. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.

10. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Высокомолек. соед. 2013. Т. 55. № 12. С. 1427–1436.

11. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.А., Саунин Е.И. // Материаловедение. 2013. № 1. С. 20–26.

12. Кабанская А.Н., Ломовской В.А., Горшков А.А., Фомкина З.И., Копылова Е.В. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 89–93.

13. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Материаловедение. 2012. № 10. С. 11–15.

Характеристики релаксационных процессов в ПВ
с M = 2.1·10 ⁴ в зависимости от степени гидратаци

Переход	T _{max} , °C	N, Гц	U _i (±2) , кДж/моль
а воздушно-сухой (9.0 мас.% $\rm H_{2}O)$	29	1	69
α_2 высушенный над CaCl ₂ (2.5 мас.%H ₂ O)	45	1.5	72
а ₃ прогретый до 120°С (0.5 мас.% H ₂ O)	53.5	1.5	74
$ \alpha_4 $ прогретый до 150°C (менее 0.5 мас.% $ H_2O $)	61.5	2.5	75
β ₁ воздушно-сухой (9.0 мас. % H ₂ O)	-54	2.4	50
β_2 высушенный над CaCl ₂ (2.5 мас.%H ₂ O)	-34	3.6	52
β ₃ прогретый до 120°C (0.5 мас.% H ₂ O)	-30	3.3	53

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-08-00806-а.

14. Кабанская А.Н., Киселев М.Р., Варгунин А.И., Козюхин С.А., Ломовской В.А. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 3. С. 367–371.

15. Kabanskaya A.N., Kiselev M.R., Lomovskoi V.A., Vargunin A.I., Kozyukhin S.A. // Inorganic Materials. 2012. T. 48. № 3. C. 309–312.

16. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 993–1000.

17. Физическая акустика. / Под ред. У. Мэзона. Т. 2.Часть Б. Свойства полимеров и нелинейная акустика / Пер. с англ. под ред. И.Г. Михайлова. М.: Мир, 1969. 422 с.

18. Physical Acoustics. Principles and Methods. / Edited by W.P. Mason. V. II. Part B. Properties of Polymers and Nonlinear Acoustics. NY: Academic Press, 1965. 476 p.

19. Лебедев Д. В. Молекулярная подвижность в приповерхностных нанослоях полимеров: дис.... канд. физ.-мат. наук. С.Пб., 2011. 191 с.

20. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Хихловская Н.В., Данилов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 3–12.

21. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.

22. Ломовской В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С.1618–1623.

23. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. 2-е изд. М.: Металлургия, 1974. 352 с.

24. Горшков А.А., Ломовской В.А. // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2009. № 4. С. 183–192.

25. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б., Хлебникова О.А., Киселёв М.Р. // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29–34.