

УДК 621

Определение кинетики отверждения деталей из полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих

Чэн Яньян, Пье Пху Маунг, Г.В. Малышева

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет), Москва, 105005, Россия
e-mail: yangyangchen@mail.ru, malyin@mail.ru

DOI: 10.34759/tpt-2020-12-4-185-191

Поступила в редакцию 01.04.2020

После доработки 25.04.2020

Принята к публикации 27.04.2020

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований кинетики отверждения образцов из стекло- и углепластиков, изготовленных на основе эпоксидного связующего. В качестве критерия оптимальности скорости нагрева предложено использовать значения градиентов температур по толщине. В качестве объектов исследования использованы образцы из стекло- и углепластика, изготовленные на основе эпоксидного связующего. Для определения температурных полей на поверхности и внутри образца проведены теоретические расчеты с использованием программы ESI PAM-RTM. В качестве исходных данных для проведения моделирования использовали величину тепловыделения, которую определяли экспериментально для различных скоростей отверждения. Установлено, что при одном и том же режиме отверждения значения градиентов температур в образцах из стеклопластика выше, чем для аналогичных из углепластика.

Ключевые слова: композиционный материал, кинетика отверждения, градиент температур.

Введение

При изготовлении изделий во многих отраслях промышленности, в том числе в авиастроении и ракетно-космическом производстве, наблюдается увеличение количества деталей, изготовленных из стеклопластиков и углепластиков [1–3]. В качестве связующих в таких полимерных композиционных материалах, как правило, используют эпоксидные составы, состоящие из эпоксидацнового олигомера, циклоалифатического эпоксидного олигомера, эпоксиволачного блоксополимера и др. [4–6]. Физико-механические и технологические свойства эпоксидных связующих зависят от химической природы отвердителя. При использовании в качестве отвердителей, например, алифатических полиаминов, таких как диэтилентриамин, триэтилентетрамин, процесс отверждения проис-

ходит при комнатной температуре с большим количеством выделяемого тепла [6]. Однако такие составы не нашли широкого применения в качестве связующих при изготовлении композитных конструкций в условиях серийных производств, что связано с их малой жизнеспособностью. Составы связующих, в которых в качестве отвердителей использованы ангидриды ди- и поликарбоновых кислот, позволяют получать связующие с длительной (до одного года) жизнеспособностью, относительно быстрой скоростью отверждения при температурах $> 100^{\circ}\text{C}$ и с меньшим тепловыделением [6].

Для оценки качества связующих, как правило, используют экспериментальные методы. На этапе приготовления связующего оценивают комплекс его реологических свойств, в том числе вязкость и кинетику ее изменения в зави-

симости от температуры и времени, краевые углы смачивания и др. [7, 8]. После отверждения определяют механические, теплофизические и другие свойства. Степень отверждения относится к важнейшим показателям качества и для ее экспериментального определения используют метод дифференциально-сканирующей калориметрии, аппарат Сокслет и др. [6]. Методики экспериментальной оценки степени отверждения постоянно совершенствуются, что позволяет повышать их точность и сокращать продолжительность испытаний.

Существенно меньшее внимание в технической литературе уделяется вопросам теоретической оценки кинетики процессов отверждения. Как правило, авторы ограничиваются рассмотрением температурных полей [9–12], возникающих при нагреве конкретных изделий. Авторы работ [13] учитывают изменение теплофизическес-

ких свойств связующего в процессе изменения его агрегатного состояния, что позволило повысить точность таких вычислений. Однако очень ограниченное количество работ посвящено теоретической оценки степени отверждения, что очень важно для обеспечения качества, так как в результате неравномерного отверждения композитных конструкций возникают остаточные напряжения и усадки, что приводит к снижению механических характеристик таких материалов.

Целью данной работы является теоретическое исследование кинетики процесса отверждения образцов стекло- и углепластика на основе эпоксидного связующего.

Объекты и методы

В качестве связующего использовался состав из эпоксидаиновой смолы ЭД-20 и изометилтетрагидрофталевого ангидрида в качестве отвердителя. Соотношение смолы к отвердителю составило 10:7 массовых частей. Для снижения вязкости в состав композиции вводили диэтиленгликоль в количестве 10 мас.ч. [6]. Отверждение проводили при температуре +160 °C в течение двух часов (рис. 1). Выбор данного материала был связан с его хорошими реологическими свойствами, удовлетворительными механическими характеристиками и невысокой стоимостью.

В качестве армирующих материалов использовали стеклянную и углеродную ткани, основные свойства которых приведены в табл. 1.

Формование углепластиков выполняли по технологии вакуумной инфузии [6]. Размеры изготавливаемых образцов составили 25×25×10 мм, что полностью соответствовало теоретической модели.

Процесс отверждения образцов стекло- и углепластиков проводили при включенном вакуумной насосе, что позволяло повысить качество формуемых композитов.

Теоретическое обоснование

Известно, что степень отверждения зависит от кинетики процесса нагрева и определяется химической природой используемого связующего. Авторы многочисленный работ [9–11] полагают, что количество выделяемого в процессе отверждения тепла не зависит от используемого армирующего наполнителя и полно-

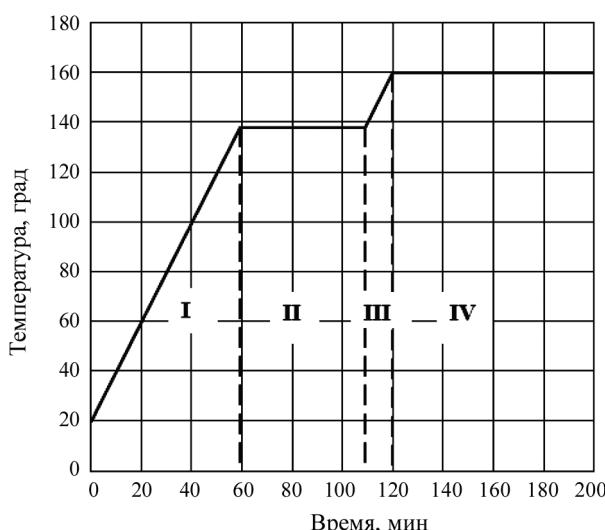


Рис. 1. Заданный режим отверждения

Таблица 1. Свойства используемых армирующих наполнителей

Показатели	Значения показателей для тканей	
	Углеродная	Стеклянная
Тип структуры	Полотняное переплетение	
Толщина ткани, мм	0.16	
Коэффициент проницаемости, м ²	1·10 ⁻⁹	
Плотность, кг/м ³	1500	2565
Теплопроводность, Вт/(м·К)	2	0.25
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	600	1265

тью определяется химической природой связующего. Однако материал армирующего наполнителя оказывает определенное влияние на кинетику процесса нагрева, так как он может проводить тепло как, например, углеродная ткань, или же наоборот быть изолятором как, например, стеклянная ткань.

Моделирование тепловых полей проводили в программе ESIPAM-RTM. Алгоритм определения температурных полей состоит из следующих основных этапов: постановка задачи, создание геометрической модели и ее разбивка на конечные элементы, определение граничных условий, численное решение и анализ полученных результатов. В качестве исходных данных принимаем, что величина коэффициента теплоотдачи составляет $20 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. В процессе отверждения имеет место экзотермическая реакция, проходящая с выделением тепла.

Для учета экзотермического эффекта было использовано уравнение теплопроводности Фурье, которое для модели теплопроводности имеет следующий вид (без учета конвекции):

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda_{xx} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + 2\lambda_{xz} \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial z} + \lambda_{zz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \rho H_r \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (1)$$

где T – температура; λ_{xx} , λ_{xz} , λ_{zz} – теплопроводности анизотропного материала; C_p – удельная теплоемкость; ρ – плотность; H_r – тепловыделения в результате отверждения; α – степень отверждения; $d\alpha/d\tau$ – скорость химической реакции.

Количество тепла, выделяемого в процессе отверждения, является косвенной характеристикой степени отверждения α , так как $\alpha = 0$ в начале химической реакции и $\alpha = 1$ после полного отверждения.

$$\alpha = \frac{H}{H_r}, \quad (2)$$

где H – количество теплоты, выделяющееся при данном режиме отверждения:

$$H_r = \int_0^\tau H d\tau. \quad (3)$$

Скорость тепловыделения в процессе отверждения определяем по формуле

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{1}{H_r} \cdot \frac{dH}{d\tau}. \quad (4)$$

Кинетическая функция для связующих имеет вид:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^m(1-\alpha)^n. \quad (5)$$

При $\alpha = 0$ и $t = 0$ коэффициенты m и n являются постоянными. Значение коэффициента k зависит от кинетики процесса отверждения:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

где A , E – предэкспоненциальный множитель и кажущаяся энергия активации соответственно; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная.

Значение энергии активации E определяем из уравнения Kissinger (Киссингера) [14, 15]:

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E}{RT} - \ln\left(\frac{AR}{E}\right), \quad (7)$$

где T_p^2 – температура максимальной скорости экзотермической реакции; β – скорость нагрева, равная dT/dt .

Кинетику процесса отверждения можно предсказывать из уравнения

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k\alpha^m(1-\alpha)^n. \quad (8)$$

В общем виде поведение эпоксидного связующего при отверждении, описывается моделью n -го порядка. Используя уравнение (8), можно определить кинетику процесса отверждения любого термореактивного связующего, которое используется при производстве изделий из ПКМ.

Результаты и обсуждение

В табл. 2 приведены значения температур и количество выделяемого при отверждении тепла

Таблица 2. Количество теплоты, выделяемой в процессе отверждения эпоксидного связующего

Скорость нагрева, °C/мин	Температура максимальной скорости экзотермической реакции, °C	Количество теплоты, выделяемой в процессе отверждения, Дж/г
0.5	131.7	213.1
1	146.5	278
2	161.2	291
3	170.0	302.5
5	183.4	321

в зависимости от скорости процесса нагрева. Данные значения получены экспериментально при использовании дифференциального сканирующего калориметра марки DSC 204 F1 Phoenix.

Найденные значения тепловых эффектов позволили определить константы в уравнениях (5)–(8), значения которых приведены в табл. 3.

Таблица 3. Константы кинетики процесса отверждения

Параметры	Значения
A	$3.6 \cdot 10^4$
E , Дж/моль	61844
m	0.12
n	0.62
R , Дж/(моль·К)	8.31

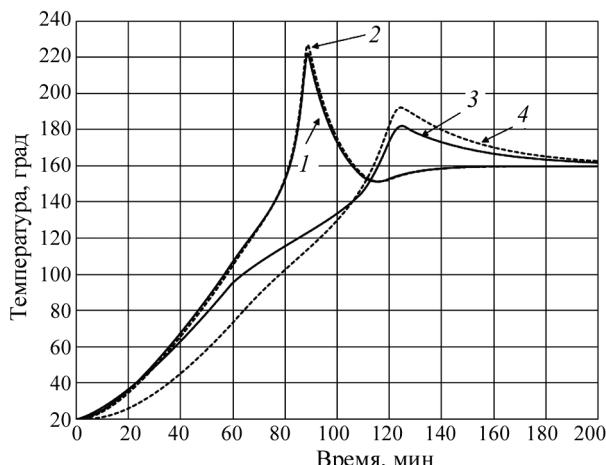


Рис. 2. Температура на внешнем слое (1) и в центре (2) образца углепластика и температура на внешнем слое (3) и в центре (4) образца стеклопластика

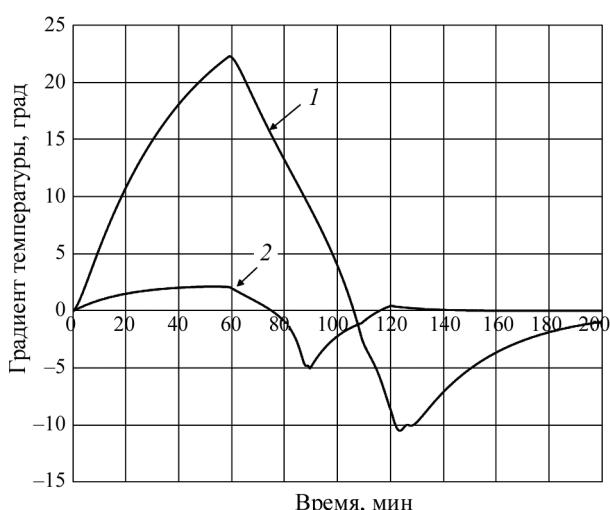


Рис. 3. Градиент температур на поверхности и в центре образца стеклопластика (1) и углепластика (2)

Полученные расчетные константы использованы при моделировании кинетики процесса отверждения в соответствии с уравнением (1) в программе ESI PAM-RTM (табл. 4). Значения градиентов температур для образцов из стекло- и углепластиков приведены на рис. 2, табл. 4, для удобства сравнения показаны на рис. 3. На рис. 4 приведены экспериментальные значения интенсивности тепловыделения в процессе отверждения (эти исследования проводили для композитов толщиной 25 мм при скорости их нагрева 2°C/мин).

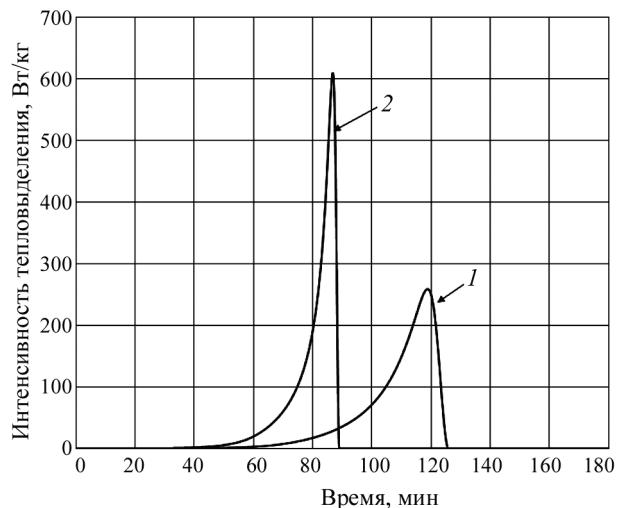
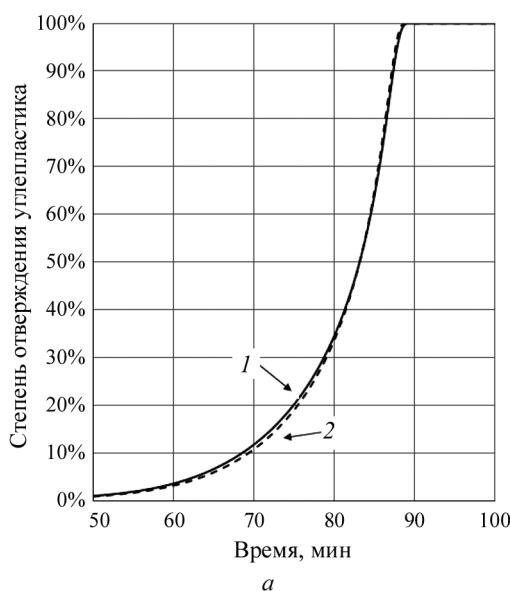


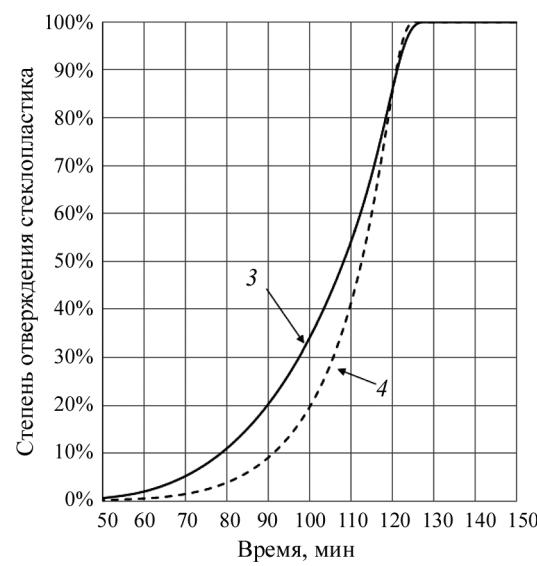
Рис. 4. Интенсивность тепловыделения в центре образца (1) и углепластика (2)

Таблица 4. Результаты расчетов значений градиентов температур образцов стекло- и углепластика на основе эпоксидного связующего

Время с начала нагрева, мин	Градиенты температур по толщине образца, °C	
	Углепластик	Стеклопластик
0	0	0
10	0.93	5.46
20	1.5	10.78
30	1.86	15.2
40	2.03	18.08
50	2.12	20.54
60	1.98	22.19
70	0.73	17.75
80	-0.9	13.19
90	-4.89	8.86
100	-2.2	3.94
110	-0.89	-2.92
120	0.44	-8.61
130	0.2	-9.72
140	0.09	-7.1
150	0.02	-5.08
160	0.01	-3.63
170	0	-2.6
180	0	-1.86



а



б

Рис. 5. Степень отверждения (а) на внешнем слое (1) и в центре (2) образца углепластика и степень отверждения (б) на внешнем слое (3) и в центре (4) образца стеклопластика

Анализ полученных результатов показывает, что при одном и том же режиме отверждения значения температур на поверхности и внутри образцов из углепластика всегда выше, чем аналогичные характеристики для стеклопластика (см. рис. 2), что приводит к повышению скорости отверждения углепластика (рис. 5).

Значения градиентов температур, возникающие в процессе отверждении на первом участке (см. рис. 1) увеличиваются, а на втором участке, наоборот, уменьшаются. Такое различие связано с влиянием экзотермических эффектов в процессе химической реакции.

По своей абсолютной величине значения градиентов температур, возникающих в процессе отверждения стекло- и углепластиков, существенно различаются между собой, что связано с различиями теплофизических свойств армирующих наполнителей. Поскольку теплопроводность углепластиков выше, чем теплопроводность стеклопластиков, то значения градиентов температур в углепластиках всегда меньше, чем в стеклопластиках. Таким образом, при одном и том же режиме отверждения распределение температурных полей в углепластиках происходит более равномерно, чем в стеклопластиках.

Выводы

С использованием программного обеспечения ESI PAM-RTM проведено моделирование

кинетики процесса отверждения образцов стекло- и углепластиков. Определены температурные поля, степень отверждения и интенсивность тепловыделения стеклопластика и углепластика при заданном режиме отверждения.

Установлено, что при одном и том же режиме отверждения интенсивность тепловыделения в углепластиках выше, чем в стеклопластиках, однако значения градиентов температур по толщине образца выше в стеклопластиках, что может приводить к перегреву и, как следствие, к снижению механических характеристик.

Найденные значения градиентов температур позволяют проводить оптимизацию технологического режима отверждения на этапе повышения температуры до заданного значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резник С.В., Просунцов П.В., Новиков А.Д. Перспективы повышения размерной стабильности и весовой эффективности рефлекторов зеркальных космических антенн из композиционных материалов // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2018. №1(694). С. 71–83. DOI: 10.18698/0536-1044-2018-1-71-83
2. Башаров Е.А., Вагин А.Ю. Анализ применения композиционных материалов в конструкции планеров вертолетов // Труды МАИ. 2017. № 92. С. 13–13.
3. Ендогур А.И., Кравцов В.А. Идеология проектирования авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов // Труды МАИ. 2015. № 81. С. 4.
4. Черноволов Р.А., Гарифуллин М.Ф., Козлов С.И. Валидация процедур проектирования и изготовления динамически подобных моделей летательных аппаратов с применением полимерных композиционных материалов

- // Вестник Московского авиационного института. 2019. №26(3). С. 102–112.
5. **Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. и др.** Композиционные материалы: Справочник. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
 6. **Петрова А.П., Малышева Г.В.** Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учебное пособие. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
 7. **Беляков Е.В., Тарасов В.А., Боярская Р.В.** Выбор режимов формования композитных конструкций ракетно-космической техники // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2012. № 5 С. 37–43.
 8. **Borodulin A.S., Marycheva A.N., Malysheva G.V.** Simulation of impregnation kinetics of fabric fillers in the production of fiberglass articles // Glass Physics and Chemistry. 2015. N 41. P. 660–664.
 9. **Резник С.В., Просунцов П.В., Михайловский К.В., Беленков Е.С.** Моделирование прогрева связующего полимерных композиционных материалов с использованием СВЧ излучения // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2018. № 12. С. 83–92.
 10. **Иванов Н.В., Гуревич Я.М., Хасков М.А., Акимеев А.Р.** Изучение режима отверждения связующего ВСЭ-34 и его влияния на механические свойства // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 50–55.
 11. **Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Чуцкова Е.Ю., Мельников Д.А.** Отверждение многослойных полимерных композиционных материалов. Часть 2. Формование толстостенной плиты стеклопластика // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 6. С. 7–14.
 12. **Баринов Д.Я., Майорова И.А., Мараховский П.С., Зуев А.В., Кущевич К.Е., Лукина Н.Ф.** Математическое моделирование температурных полей при отверждении толстостенной плиты стеклопластика // Перспективные материалы. 2015. № 4. С. 5–14.
 13. **Чэн Я., Мараховский П.С., Малышева Г.В.** Определение теплофизических свойств эпоксидных материалов в процессе их охлаждения // Труды ВИАМ. 2018. № 9 (69). С. 119–123.
 14. **Kissinger H.E.** Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical chemistry. 1957. N 29(11). P. 1702–1706.
 15. **Boswell P.G.** On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1980, №18(2), pp. 353–358.

Cure kinetics determining of parts made of polymer composite materials based on epoxy binders

Yangyang Chen, Pyi Phy Maung, G.V. Malysheva

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

e-mail: yangyangchen@mail.ru, malyin@mail.ru

The article presents the results of theoretical and experimental studies of cure kinetics of the glass-fiber and carbon fiber-reinforced plastics fabricated on the basis of the epoxy binder. The authors suggest application of the values of temperature gradients over the thickness as an optimality criterion of the heating rate. Samples of glass-fiber and carbon fiber-reinforced plastics fabricated on the basis of the epoxy binder were employed as objects of research. Theoretical computations, using ESI PAM-RTM program, were performed to determine temperature fields on the surface and inside a sample. The heat release value, being determined experimentally for different cure rates, was used as the initial data for modelling. It was established, that with one and the same cure mode, the temperature gradients values for the glass-fiber samples were higher, than for those similar of carbon fiber-reinforced plastics.

Today composite products are widely used in various fields, especially in mechanical engineering, aircraft manufacturing, space rocket production, due to their advantages such as high specific strength, high specific modulus, corrosion resistance, able to design and so on. Composite materials need to be cured from raw materials to forming. One of the most important tasks in the manufacture of composite products is to improve their quality. The curing process affects the quality of products. This article investigated the kinetics of the curing process of Glass fiber reinforced plastic (GFRP) and carbon fiber reinforced plastic (CFRP). The research object is GFRP and CFRP based on epoxy resins. The heat release curve of the resin under different heating rate was obtained through experimental research and the curing kinetic parameters of the resin were obtained according to the curve. Based on the experimental curing kinetic parameters and the relevant curing kinetic model, the curing process of the GFRP and CFRP was theoretically simulated by using the ESI PAM-RTM program. Finally, the temperature field, curing degree field and heat dissipation rate of GFRP and CFRP under the same curing model were obtained. In order to analyze the temperature field, the temperature gradient over the thickness of parts was used. It is concluded that the temperature gradient in the GFRP is higher than that in the CFRP under the same curing mode.

Keywords: composite material, curing kinetics, temperature gradient.

REFERENCES

1. Reznik S.V., Prosuntsov P.V., Novikov A.D. Perspektivy povysheniya razmernoj stabil'nosti i vesovoj effektivnosti reflektorov zerkal'nykh kosmicheskikh antenn iz kompozitsionnykh [Prospects of increasing the dimensional stability and the weight efficiency of mirror space antenna reflectors made of composite materials]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Mashinostroenie – BMSTU Journal of Mechanical Engineering*, 2018, no. 1(694), pp. 71–83. DOI: 10.18698/0536-1044-2018-1-71-83 In Russ.
2. Basharov E.A., Vagin A.U. Analiz primeneniya kompozitsionnykh materialov v konstruktsii planerov vertoletov [Analysis of polymeric composite materials application for helicopter airframe design]. *Trudy MAI – Proceedings of MAI*, 2017, no. 92, 13 p. In Russ.
3. Endogur A.I., Kravtsov V.A. Ideologiya proektirovaniya aviationsionnykh konstruktsij iz polimernykh kompozitsionnykh materialov [Ideology of design of aviation designs from polymeric composite materials]. *Trudy MAI – Proceedings of MAI*, 2015, no. 81, 4 p. In Russ.
4. Chernovolov R.A., Garifullin M.F., Kozlov S.I. Validatsiya protsedur proektirovaniya i izgotovleniya dinamicheski podobnykh modelej letatel'nykh apparatov s primecheniem polimernykh kompozitsionnykh materialov [Validation of designing and manufacturing procedures of aircraft dynamically similar models with polymer composite materials application]. // *Vestnik Moskovskogo aviationsionnogo instituta – Aerospace MAI journal*, 2019, vol. 26, no. 3, pp. 102–112. In Russ.
5. Vasiliev V.V., Protasov V.D., Bolotin V.V. and etc. *Kompozitsionnye materialy: Spravochnik*. [Composite materials: Reference book]. Moscow: Mashinostroenie, 1990. 512 p. In Russ.
6. Petrova A.P., Malysheva G.V. *Klei, kleevye svyazuyushchie i kleevye prepri*: uchebnoe posobie [Adhesives, adhesive binders and adhesive prepgres: A training manual]. Moscow: VIAM, 2017. 472 p. In Russ.
7. Belyakov E.V., Tarasov V.A., Boyarskaya R.V. Vybor rezhimov formovaniya kompozitnykh konstruktsij raketno-kosmicheskoy tekhniki [Selection of formation modes for composite structures of rocket and space technology]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Mashinostroenie – BMSTU Journal of Mechanical Engineering*, 2012, no. 5, pp. 37–43. In Russ.
8. Borodulin A.S., Marycheva A.N., Malysheva G.V. Simulation of impregnation kinetics of fabric fillers in the production of fiberglass articles. *Glass Physics and Chemistry*, 2015, vol. 41, no. 6, pp. 660–664.
9. Prosuntsov P.V., Reznik S.V., Mikhailovskiy K.V., Belenkov E.S. Modelirovanie progreva svyazuyushhego polimernykh kompozitsionnykh materialov s ispol'zovaniem SVCH izlucheniya [Modeling the heating of the binder of polymeric composite materials using microwave radiation]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Mashinostroenie – BMSTU Journal of Mechanical Engineering*, 2018, vol. 12(705), pp. 83–92. DOI: 10.18698/0536-1044-2018-12-83-92. In Russ.
10. Ivanov N.V., Gurevich Y.M., Khaskov M.A., Akmeev A.R. Izuchenie rezhima otverzhdeniya svyazuyushhego VSEH-34 i ego vliyanija na mekhanicheskie svojstva [Studying of cure mode of VSE-34 binding and its influences on mechanical properties]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii – Aviation Materials and Technologies*, 2017, no. 2(47), pp. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-50-55 In Russ.
11. Marakhovsky P.S., Barinov D.Ya., Chutskova E.Yu., Melnikov D.A. Otverzhdenie mnogoslojnykh polimernykh kompozitsionnykh materialov. Chast' 2. Formovanie tolstostennoj plity stekloplastika [The curing of multilayered polymer composite materials. Part 2. The molding of thick-walled glass-plastic plate]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik – All Materials. Encyclopaedic Reference Manual*, 2018, no. 6, pp. 7–14. In Russ.
12. Barinov D.Y., Mayorova I.A., Marakovskij P.S., Zuev A.V., Kucevich K.E., Lukina N.F. Matematicheskoe modelirovanie temperaturnykh polej pri otverzhdenii tolstostennoj plity stekloplastika [Mathematical modeling of temperature fields during curing of thick-walled fiberglass plate]. *Perspektivnye Materialy – Perspektivnye Materialy*, 2015, no. 4, pp. 5–14. In Russ.
13. Chen Yangyang, Marakhovsky P.S., Malysheva G.V. Opredelenie teplofizicheskikh svojstv ehpoksidnykh materialov v protsesse ikh okhlazhdenniya [Determination of thermophysical properties of epoxy materials during their curing]. *Trudy VIAM – Proceedings of VIAM*, 2018, no. 9 (69), pp. 119–123. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-119-123 In Russ.
14. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical chemistry, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706.
15. Boswell P.G. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1980, vol. 18, no. 2, pp. 353–358.