

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

УДК 541.6+539.189.2

# О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЗИТРОННОГО И СОРБЦИОННОГО МЕТОДОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРОВ

© 2023 г. В. П. Шантарович<sup>а</sup>, \*, В. Г. Бекешев<sup>а</sup>, И. Б. Кевдина<sup>а</sup>, В. В. Густов<sup>а</sup>, Э. В. Белоусова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: shant@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 03.02.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Для ряда полимеров с аморфной (полиэфиримиды PEI) и аморфно-кристаллической (полифениленоксиды PPO) структурой сравниваются данные о микропористости (распределения микропор по размерам) в диапазоне от нескольких ангстрем до нескольких нанометров, полученные путем измерений времени жизни позитронов (методика PALS) и путем измерений сорбции CO<sub>2</sub> (низкотемпературная сорбция газа LTGS). Оценки микропористости по данным аннигиляции позитронов и сорбции CO<sub>2</sub> сопоставлены с литературными данными о проницаемости этих материалов, полученными как из эксперимента, так и методом групповых вкладов. Обсуждаются найденные расхождения и их возможные причины.

**Ключевые слова:** позитрон, позитроний, аннигиляция, время локализации, нанопора, свободный объем, удельная поверхность, проницаемость, адсорбция, распределение по размерам, доплеровское уширение, аннигиляционная линия

DOI: 10.31857/S0023119323040137, EDN: QOVJRE

## ВВЕДЕНИЕ

Микропористость (распределение микропор по размерам) является важнейшей структурной характеристикой, определяющей проницаемость и селективность полимерных мембранных материалов [1]. Однако в настоящее время в науке нет экспериментальных методов, кроме аннигиляции позитронов (PALS) и низкотемпературной сорбции газов N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> (LTGS), из данных которых можно было бы извлечь эту информацию для аморфных полимерных материалов [2–6]. Использование этих методов имеет свои трудности, и состоят они в том, что данные обоих методов не являются прямыми. В случае аннигиляции позитронов исходной информацией для восстановления распределения пор по размерам является распределение во времени аннигиляционного излучения позитронов в исследуемом веществе, а в случае сорбции распределение пор восстанавливается по изотерме сорбции газа с помощью одной из теоретических моделей [4–6].

Сравнение результатов восстановления распределения пор по размерам из экспериментальных данных двух видов служит верификации процедуры восстановления и выявляет особенности каждого из методов. В данной работе мы сопоставляем результаты PALS и LTGS по аморфно-кристаллическому поли(2,6-диметилфенилен ок-

сид-1,4) PPO [7–9], а также результаты для ряда полиэфиримидов (PEI) [10], в данном случае на основе диаминов.

## ИССЛЕДОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Методом дифракции рентгеновских лучей показано [7, 8], что строение пленок и порошков PPO можно представить, как полимер-полимерный нанокомпозит, являющийся высококонцентрированной дисперсией низкоплотных кристаллитов размером не более 7 нм в более плотной аморфной фазе. Структурную формулу элемента полимерной цепи PPO (на вставке) вместе с результатами сорбционных экспериментов (изотермы адсорбции CO<sub>2</sub> при 273 К и распределения пор по размерам PSD) для аморфизованного и одного из аморфно-кристаллических образцов (PPO-2) демонстрируют рис. 1, 2.

Структура изученных PEI показана на рис. 3. Причем в верхней части приводится основной элемент (6FQDTBDA), а ниже – структурные элементы вставки “Ar”, соответственно: 6FDA, OPDA, BTDA, BPADA. Таким образом, один из исследованных в работе образцов, например, будет обозначен как 6FQDTBDA-BTDA. На рис. 3 показана также структура одного из PEI, “Каптона”.

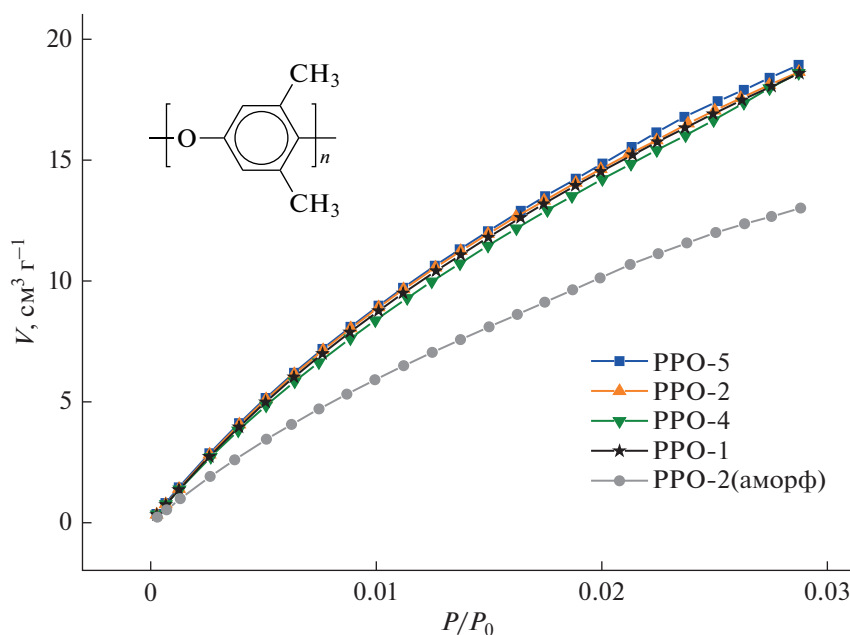


Рис. 1. Изотермы адсорбции  $\text{CO}_2$  для пленок PPO.

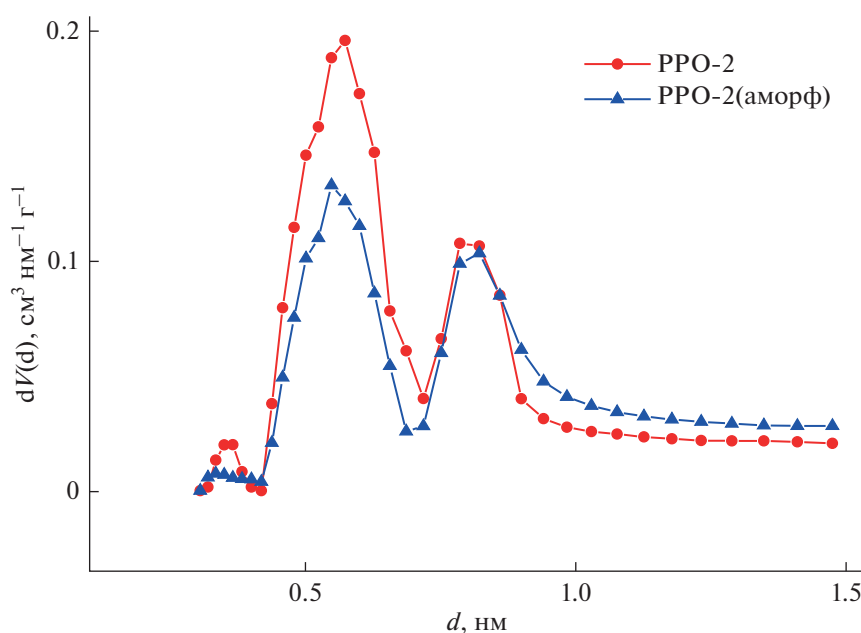


Рис. 2. Распределение микропор по размерам (ширина  $d$ , нм) в исходной и аморфизованной пленках PPO-2.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### Аннигиляционный спектрометр времени жизни позитронов (PALS)

Детали позитронных экспериментов и особенности методики описаны в литературе [2, 3, 11, 12]. Использовался аннигиляционный спектрометр EG&G ORTEC (USA) с радиоактивным источником позитронов  $^{44}\text{Ti}$ , являющийся удобной аль-

тернативой известному изотопу  $^{22}\text{Na}$ , и буферным устройством ORTEC-TRUMP-PCI-2K. Разрешающая способность спектрометра (FWHM), полная ширина на полувысоте кривой мгновенных совпадений гамма-квантов от радиоактивного источника  $^{60}\text{Co}$ , составляла 300 пс. Протяженность диапазона измерений времен жизни позитронов составляла 100 нс при цене одного канала 0.05 или 0.1 нс/канал. Суммарная по каналам ста-

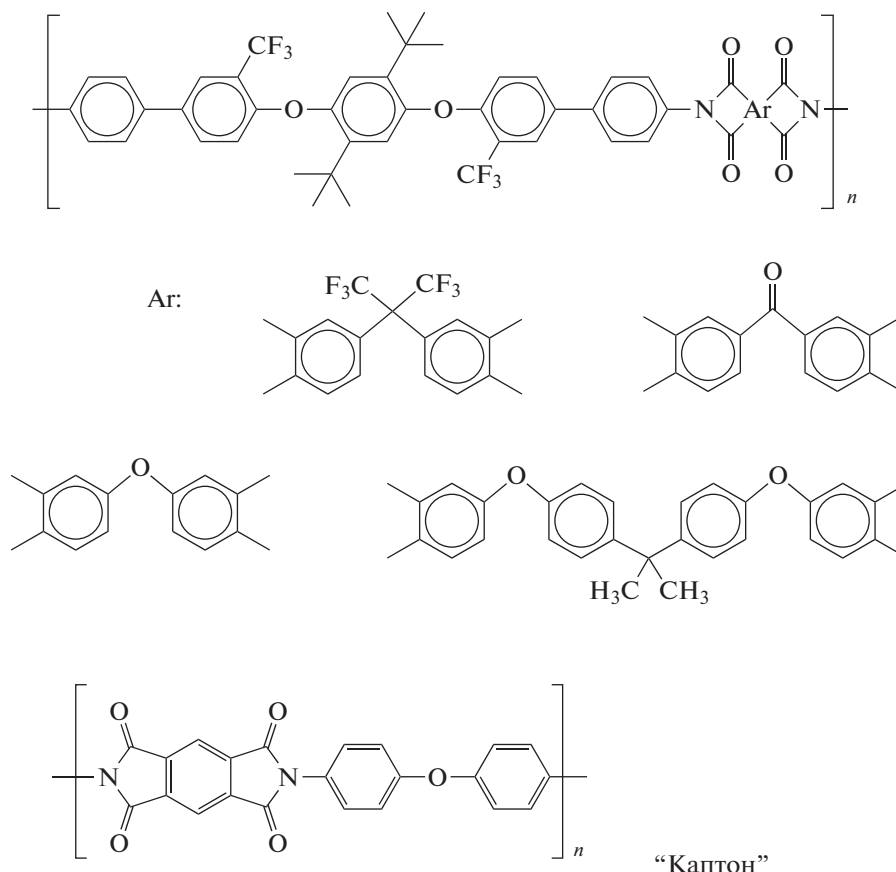


Рис. 3. Структурные элементы исследованных полиэфириимидов (PEI).

тистика событий аннигиляции (совпадений ядерного и одного из аннигиляционных квантов) в одном эксперименте составляла  $10^6$ . Результат измерений (времена жизни в распределении событий аннигиляции и их интенсивности) определяли как средние по результатам нескольких экспериментов. Для математической обработки использовали программу PATFIT [3]. Времена жизни *орто*-позитрония ( $\tau_3$ ,  $\tau_4$ , интенсивности  $I_3$ ,  $I_4$ ) в исследуемом веществе использовались для определения эффективного размера нанопор ( $d_3 = 2R_3$ ,  $d_4 = 2R_4$ ) по известной формуле Тао—Элдрупа [3]. Важно отметить, что имеются случаи, когда удовлетворительное описание достигается при использовании трех компонент (из них одна *орто*-позитрониевая компонента  $\tau_3$ ,  $I_3$ ). Это соответствует унимодальному распределению микропор по размерам.

#### Низкотемпературная сорбция паров газа (LTGS)

Низкотемпературная сорбция паров газов ( $N_2$ ,  $CO_2$ ) широко используется для исследования пористости материалов, для получения распределения пор по размерам (PSD) [4–6]. При исследова-

нии микропор предпочтительнее использовать сорбцию  $CO_2$ . Давление насыщенных паров  $CO_2$  при нулевой температуре ( $P_0$ ) очень высоко (26141 Торр). Поэтому низкие относительные давления  $P/P_0$ , необходимые для анализа микропор, достижимы при умеренных абсолютных значениях давления (1–760 Торр). При этом молекулы  $CO_2$  легче достигают микропор, чем  $N_2$  при 77.4 К, хотя размеры молекул практически совпадают. Таким образом, измерения могут быть выполнены без повышенных требований к вакуумному оборудованию и за менее продолжительное время, чем в случае  $N_2$ . В наших измерениях использовалась установка NOVA Series 1200e Quantachrome (USA) с интервалом относительных давлений по азоту  $P/P_0 = 0.005–0.999$ . В наших экспериментах с  $CO_2$  доступный диапазон значений  $P/P_0$  составлял  $3 \times 10^{-5}–3 \times 10^{-2}$ .

Расчет PSD проводили с помощью методов GCMC или NLDFT [13]. Оба метода используют фундаментальные молекулярные параметры, характеризующие взаимодействие газ–газ и газ–твердое тело в адсорбционной системе. Затем экспериментальные изотермы сорбции описывают набором теоретических изотерм, что позволяет по-

**Таблица 1.** Параметры спектров времен жизни *орто*-позитрония в образцах РРО, соответствующие радиусы пор  $R_i$ , степень кристалличности  $C_{кр}$  и проницаемость ( $P$ , Баррер) по кислороду

| Образец     | $C_{кр}$ , % | $\tau_3$ , нс   | $R_3$ , Å | $I_3$ , %        | $\tau_4$ , нс   | $R_4$ , Å | $I_4$ , %        | $P(O_2)$ , Б [7, 9] |
|-------------|--------------|-----------------|-----------|------------------|-----------------|-----------|------------------|---------------------|
| РРО-2 аморф | 0            | $2.5 \pm 0.02$  | 3.28      | $27.78 \pm 0.10$ | —               | —         | —                | 14.3                |
| РРО-2       | 57.9         | $2.42 \pm 0.11$ | 3.21      | $20.35 \pm 1.30$ | $5.30 \pm 0.33$ | 4.89      | $9.87 \pm 1.47$  | 26                  |
| РРО-1       | 62.4         | $2.17 \pm 0.07$ | 3.01      | $12.43 \pm 0.38$ | $6.10 \pm 0.14$ | 5.23      | $10.67 \pm 0.48$ | 44                  |
| РРО-4       | 69.2         | $1.85 \pm 0.09$ | 2.71      | $8.74 \pm 0.28$  | $6.06 \pm 0.07$ | 5.22      | $18.29 \pm 0.39$ | 59                  |

**Таблица 2.** Сравнение позитронных данных для РЕИ (ширины пор  $D_3$ ,  $D_4$ ) с данными по проницаемости, измеренными  $P(O_2)_{изм}$  и полученными ( $P(O_2)_{оценка}$ ) [7, 9] методом модифицированных групповых вкладов

| Образец РЕИ | $\tau_3$ , нс | $I_3$ , % | $\tau_4$ , нс | $I_4$ , % | $D_3$ , нм | $D_4$ , нм | $\tau_4 \times I_4$ | $P(O_2)_{изм}$ , Баррер | $P(O_2)_{оцен}$ , Баррер |
|-------------|---------------|-----------|---------------|-----------|------------|------------|---------------------|-------------------------|--------------------------|
| 6FODT-ODPA  | 1.6           | 6.2       | 5.7           | 1.4       | 0.50       | 1.04       | 7.8                 | 3.4                     | 8.89                     |
| -BTDA       | 2.0           | 3.0       | —             | —         | 0.58       | —          | —                   | 3.0                     | 7.71                     |
| -6FDA       | 1.0           | 4.1       | 2.7           | 4.7       | 0.32       | 0.70       | 12.6                | 12.0                    | 21.6                     |
| -BPADA      | 1.2           | 7.7       | 2.6           | 17.5      | 0.40       | 0.68       | 45                  | 3.9                     | 6.62                     |
| “Каптон”    | —             | —         | —             | —         | —          | 0.69       | —                   | 0.825                   | —                        |
|             |               |           |               |           |            | сорб       |                     |                         |                          |
| PIM-1*      | 1.2           | 8.2       | 6.3           | 17.8      | 0.40       | 1.08       | 112                 | 530–590                 | —                        |

Данные для известного мембранного материала PIM-1 даны для сравнения.

лучить распределение пор по размерам. Однако такое применение к полимерным мембранным материалам описано ранее, по нашим данным, лишь в работах Вебера [14] и Эльмехальми [15].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Результаты экспериментов по образцам пленок полифениленоксидов РРО** представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2. Данные по степени кристалличности ( $C_{кр}$ ), проницаемости  $P(O_2)$  и аннигиляционные характеристики ( $\tau_4$ ,  $I_4$ ) явно коррелируют. Аморфизованная пленка (РРО-2)<sub>аморф</sub> с  $I_4 = 0$  отличается от всех остальных. Она меньше всех сорбирует и, следовательно, обладает наименьшей пористостью. Проницаемость растет с ростом степени кристалличности. Это — специфическая, уникальная особенность РРО, выявляемая позитронным и сорбционным методами, т.к. обычно аморфные материалы обладают большей пористостью, чем аморфно-кристаллические [7]. Разница данных PALS и LTGS состоит в том, что в аморфизованном образце полностью отсутствует вторая *орто*-позитрониевая компонента ( $\tau_4$ ,  $I_4$ ) (табл. 1), в то время как по сорбционным данным распределение все же остается бимодальным (рис. 2).

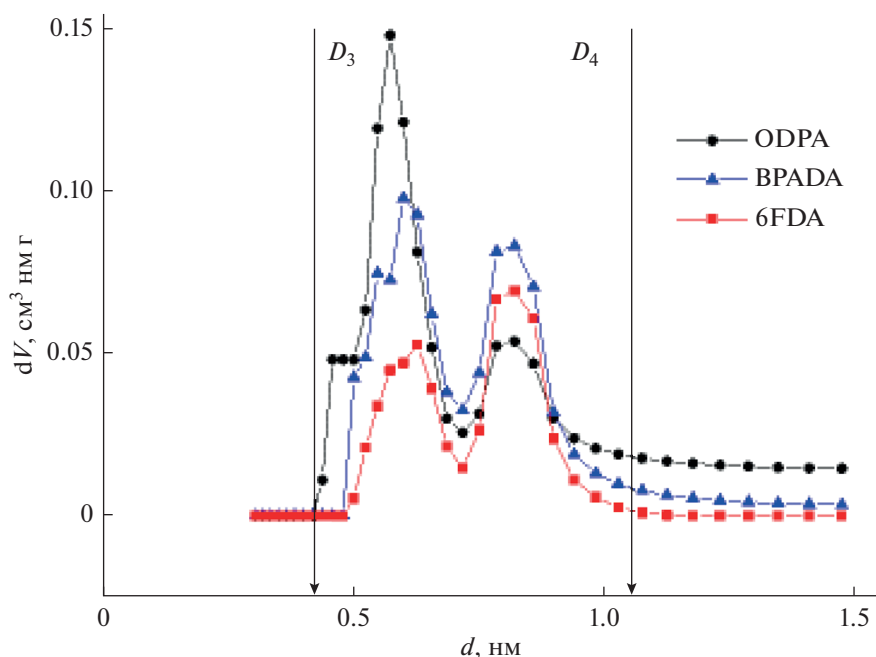
**Результаты позитронных и сорбционных измерений для РЕИ на основе диаминов** (формулы на рис. 3) приведены в табл. 2 и на рис. 4. В таблицу включены также данные по проницаемости соответствующих мембран, полученные авторами [7, 9] в ре-

зультате соответствующих измерений и путем расчета по теории групповых вкладов. Как видно из отмеченных цифр (табл. 2), теория и эксперимент (максимум проницаемости для 6ODT-6FDA) хорошо согласуются друг с другом. В то же время позитронные и сорбционные данные с ними не согласуются.

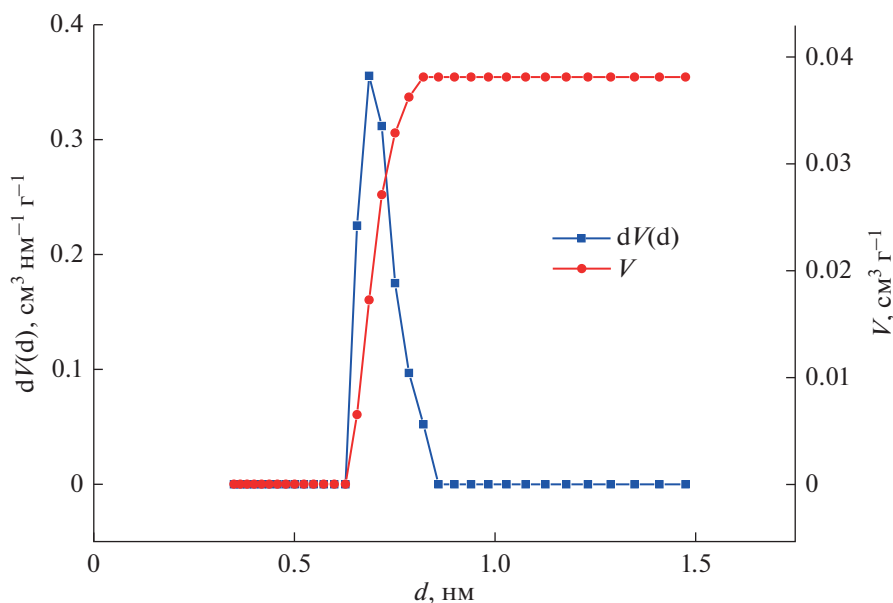
Наконец, к этому нужно прибавить результат по еще одному полиимиду, а именно “Каптону”, в котором методом аннигиляции позитронов поры вообще не наблюдаются. Это видно из полного отсутствия долгоживущих компонент в этом образце ( $I_3$  и  $I_4$  равны нулю). Полученный результат в аннигиляции позитронов не является новым. Именно поэтому из пленки “Каптона” иногда делают покрытия для радиоактивных источников позитронов. Однако новым является сопоставление с сорбционными данными для  $CO_2$ , согласно которым микропоры в “Каптоне” присутствуют. Причем, МС и DFT методы обработки дают объем пор  $0.038 \text{ см}^3/\text{г}$ . Удельная поверхность  $107.21 \text{ м}^2/\text{г}$ , ширина пор  $0.686 \text{ нм}$ . Проницаемость “Каптона” по кислороду наименьшая для исследованных нами материалов:  $0.825$  Баррер. Впервые для МС метода распределение оказывается унимодальным (рис. 5).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несомненным результатом данного исследования является наблюдение для большинства РРО и РЕИ образцов мультимодального (в данном



**Рис. 4.** Распределение свободного объема по размерам пор (ширина  $d$ , нм) по методу низкотемпературной сорбции диоксида углерода для PEI на основе диамин 6FQDTBDA (-ODPA, -6FDA, -BPADA).  $D_3$ - и  $D_4$ -положения пиков (ширины пор) распределения по позитронным данным.



**Рис. 5.** Распределение пор по размерам в “Каптоне” по модели Монте-Карло. Объем пор =  $0.038 \text{ cm}^3/\text{г}$ ; удельная поверхность  $107.207 \text{ м}^2/\text{г}$ ; ширина пор  $0.686 \text{ нм}$ ; проницаемость по кислороду  $0.825 \text{ Баррер}$ .

случае бимодального) распределения микропор по размерам как по позитронным, так и по сорбционным данным. Это можно рассматривать в качестве подтверждения представлений о гетерогенности и “локальной жесткости” структуры [1, 18] изученных полимеров. В некоторых случаях есть разногласия по числу компонент. Например,

в  $(\text{PPO-2})_{\text{аморф}}$  и 6FODT-BTDA (табл. 1, 2) по данным PALS распределение унимодально (наблюдается одно *орто*-позитрониевое время жизни  $\tau_3$ , соответствующее одному среднему радиусу пор  $R_3$ ). В то же время по данным LTGS распределение бимодально (рис. 4). Такое несоответствие можно понять, если учесть, что локализация ато-

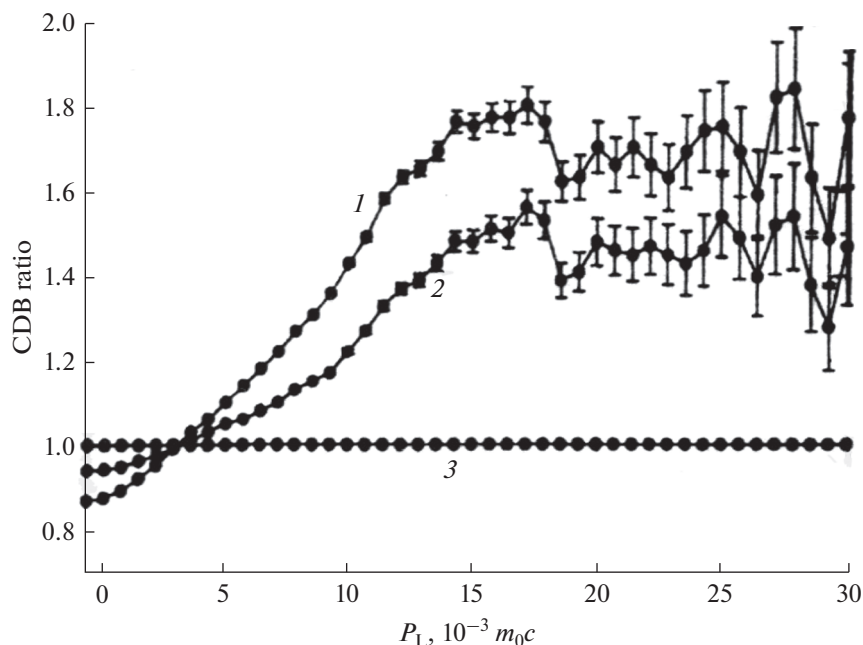


Рис. 6. Отношение CDB спектров “Каптон”/полиэтилен – кривая (1), PEI 304/PE – (2), PE/PE – (3) [16].

ма позитрония (нелокализованный атом “квази-позитрония” [6]) в поре требует конечного времени, тем большего, чем меньше концентрация пор. При этом увеличивается вероятность аннигиляции в нелокализованном состоянии или в порах меньшего размера. При этом позитроний “не видит” поры второй группы. Это обстоятельство рассмотрено в работе [6], где диффузионная длина нелокализованного позитрония  $L_{Ps}$  сравнивается со средними расстояниями между порами, отнесенными к первой и второй *орто*-позитрониевым компонентам ( $I_3$ ,  $\tau_3$  и  $I_4$ ,  $\tau_4$ ). Тогда можно записать условие наблюдения методом PALS только одной компоненты  $I_3$ ,  $\tau_3$  при наличии двух сорбционных пиков:

$$[v_3/(\rho V_3)]^{1/3} < L_{Ps} < [v_4/(\rho V_4)]^{1/3}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность полимера,  $V_3$  и  $V_4$  можно определить из перегиба кривой кумулятивного свободного объема [6] по сорбционным данным. Величины  $v_3$  и  $v_4$  – средние объемы отдельных пор первой и второй группы, найденные по положениям пиков распределений, подобных показанным на рис. 4. В работе [6] на примере полинорборненов показано, что соотношение (1) вполне может быть удовлетворено при характерных для коэффициентов диффузии нелокализованного позитрония значениях  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с.

Есть еще одно обстоятельство, которое влияет на представление о пористости ряда полимеров по позитронным данным. Оно проявляется на

примере полиимидов, в особенности в “Каптоне”, по доплеровскому *уширению* аннигиляционной линии, и состоит в конкурирующем с образованием позитрония эффекте аннигиляции позитронов на электроотрицательных атомах кислорода, сопряженных с ароматическими циклами или в пятичленном цикле “Каптона” (рис. 3). В результате в последнем случае позитроний вообще отсутствует ( $I_3$ ,  $I_4 = 0$ ), хотя проницаемость “Каптона” по кислороду  $P(O_2)^{Capt} = 0.825$  Баррер существенно выше, чем, например, для полиметилметакрилата ( $P(O_2)^{PMMA} = 0.1$  Баррер), где интенсивность образования *орто*-позитрония  $I_3 = 25\%$ .

Величина *уширения* определяется характерным импульсом  $P_L$  валентных электронов атомов, на которых происходит аннигиляция. *Уширение* выявляется методом совпадения сигналов от двух доплеровских детекторов аннигиляционной линии (Coincidence Doppler Broadening Spectrum CDBS) по отношению спектра CDB исследуемого вещества к спектру CDB некоторого стандарта, в состав молекулы которого кислород не входит. Так на рис. 6 показано отношение спектров CDB “Каптона” и полиимида PI304 [16, 19] к полиэтилену. Аннигиляция на электронах кислорода проявляется по интенсивному вкладу отношения CDB в области значений импульса  $P_L = (10\text{--}25) \times 10^{-3} m_0c$ , где  $m_0$  – масса электрона.

В результате (табл. 2) получается расхождение в выборе образца PEI с максимальной пористостью (проницаемостью) по позитронным данным

(параметр  $\tau_4 \times I_4$ , -DPADA) с одной стороны и из непосредственных измерений проницаемости ( $P(O_2)_{изм} = 12$  Баррер, -6FDA) – с другой.

Наконец, очевидно, что сорбционный метод (LTGS) свободен от характерных для позитронного метода PALS осложняющих побочных эффектов ингибирования образования позитрония и возможной аннигиляции до локализации в поре. В этом смысле LTGS оказывается более чувствительным. Например, в “Каптоне” PALS не чувствует пор вообще, тогда как LTGS методом они наблюдаются (рис. 5).

Однако в LTGS не все ясно с количественной обработкой данных. Использование методов Монте-Карло (GCMC) и функционала плотности (NLDFT) из комплекса программного обеспечения [13] для микропор приводит к неоднозначным результатам. Первый вариант впервые дает унимодальное распределение (рис. 5), в то время как в случае NLDFT распределение для “Каптона” бимодально (подобно рис. 4). Здесь необходимы дальнейшие исследования.

## ВЫВОДЫ

1. В работе методами PALS и LTGS ( $CO_2$ ) исследовано распределение микропор по размерам в аморфнокристаллическом полифенилен оксиде (PPO) и в аморфных полиэфиримидах (PEI).

2. Для PPO оба метода выявляют необычный эффект – более рыхлую микроструктуру (более крупные свободные микрообъемы) кристаллической фазы по сравнению с аморфной фазой и ее влияние на проницаемость материала.

3. Общей особенностью распределения микропор по размерам в исследованных материалах по данным PALS и LTGS является мультимодальность (бимодальность) распределения пор по размерам, что соответствует представлениям о “локальной жесткости” (микрогетерогенности) мембранных материалов.

4. Каждый из методов имеет определенные особенности, которые могут влиять на оценки пористости. В случае PALS это конечное время, необходимое для локализации атома позитрония в поре, а также возможное подавление образования атома позитрония полярными группами в полимерной цепи (“Каптон”). В случае LTGS-приближенный характер описания изотерм сорбции в полимерах наборами стандартных изотерм в методах функционала плотности (NLDFT) и Монте-Карло (GCMC). Комбинация методов полезна для выявления корректного описания распределения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Budd P.M., McKeown N.B., Fritsch D., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P. In: Membrane Gas Separation. Ed. by Y. Yampolskii and B. Freeman. 2010. P. 29.
2. Mogensen O.E. 1995. Positron Annihilation in Chemistry. Eds: V.I. Goldanskii, E.P. Schaeffer. (Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag) 66.
3. Rudel M., Krause J., Ratzke K., Faupel M., Yampolskii Yu., Shantarovich V., Dlubek G. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 788.
4. Gun'ko V.M., Leboda R., Skubiszewska-Zieba, Gawdzik B., Charnas B. // Applied Surface Science. 2005. V. 252. P. 612.
5. Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Бермешев М.В., Алентьев Д.А., Густов В.В., Белоусова Э.В., Кевдина И.Б., Новиков Ю.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 4. С. 267–273.
6. Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Кевдина И.Б., Бермешев М.В., Возняк А.И. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 1. С. 81–87.
7. Alentiev A.Yu., Levin I.S., Buzin V.I., Belov N.A., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Blagodatskikh I.V., Kechekyan A.S., Bekeshev V.G., Ryzhikh V.E., Yampolskii Yu.P. // Polymer. 2021. V. 226. 123804.
8. Alentiev A.Yu., Levin I.S., Belov N.A., Nikiforov R.Y., Chirkov S.V., Bezgin D.A., Ryzhikh V.E., Kostina J.V., Shantarovich V.P., Grunin L.Y. // Polymer. 2022. V. 14. № 1.
9. Auriemma F., Daniel C., Golla M., Nagedra B., Rizzo P., Tarallo O., Guerra G. // Polymer. 2022. 258. 125290.
10. Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Русанов А.Л., Луначев Д.Ю., Лазаков Г.В., Комарова Л.Г., Пригожина М.П. // Высок. омол. соед. Сер. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1566.
11. Weber M.H., Lynn K.G. Positron Porosimetry. In: Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry. Eds. Jean Y.C., Mallon P.E., Schrader D.M. New Jersey-London-Singapore-Hong ader D.M. New Jersey Kong: World Scientific, 2003. P. 167–211.
12. Shantarovich V.P. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2008. V. 46. P. 2485.
13. NOVWIN2 V. 2. 1. Operating Manual / Quantachrome Instruments. 2004.
14. Weber J., Najjyng Du, Guiver M.D. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 1763–1767.
15. Elmehalmey W.A., Azzam R.A., Hassan Y.S., Alkordi M.H., Madkour T.M. // ACS OMEGA 2018. V. 3. P. 2757.
16. Shantarovich V.P., Suzuki T., He C., Gustov V.W. // Radiation Physics and Chemistry. 2003. V. 67. P. 15–23.
17. Nagai Y., Nonaka T., Hasegawa M., Kobayashi Y., Wang C.L., Zheng W., Zhang C. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 17. P. 11863.
18. Токарев А.В., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2007. Т. 49. С. 1510–1523.
19. Shantarovich V.P., Suzuki T., He C., Ito Y., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu. // Rad. Phys. and Chem. 2005. V. 73. № 1. P. 45–53.