

UV 固化涂料在修复底漆中的应用

刘茗锦¹, 叶泽坤^{1,*}, 周泽堃²

¹ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

² 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

摘要: 综述了UV固化技术和UV固化涂料等相关领域的发展状况, 以BASF公司在2005年获得美国总统绿色化学奖的产品为实例, 通过与传统产品的对比全面地介绍了绿色环保底漆的组成成分、固化机理和影响因素, 最后对UV固化涂料在绿色环保车漆领域的应用展望做一总结。

关键词: 绿色化学; UV固化涂料; 汽车底漆

中图分类号: G64; O6

Application of UV-Curable Paint in Repairing Primer

LIU Mingjin¹, YE Zekun^{1,*}, ZHOU Zekun²

¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

² School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Abstract: This paper summarizes the UV curing technology and the progressing of UV curable coatings. Taking the products of BASF company which won the American President Green Chemistry Award in 2005 as an example, this paper introduces the green refinish primer's composition, curing mechanism and influencing factors by comparing with traditional products. At the end of the paper, the outlook on UV-curable paint's usage in green refinish primer field is provided.

Key Words: Green chemistry; UV-curable paint; Primer

车漆是有机涂料的一种, 从内到外分为三层: 底漆(primer)、面漆(basecoat, 又称色漆)和清漆(clearcoat)。其中底漆可以直接喷涂到金属或被电泳涂漆的衬底上, 在修补时也可以被喷涂到有一层或多层涂料的衬底上, 它是至关重要的一层, 不仅因为底漆可以填充钢板中的毛细孔, 便于在表面涂油漆, 且能保证面漆与汽车表面能够紧密地吸附在一起。底漆里含有的很多粉料, 还可以使得漆层达到合适的厚度。

在北美, 汽车修补涂料的市场份额每年超过 20 亿美元, 有超过 5 万家的汽车修理厂使用这些涂料。传统涂料中含有的一些挥发性有机物(volatile organic compound, 即 VOC), 对人体健康有着严重影响。而统计表明, 涂料加工和生产排放的 VOC 占其污染总量的 20%–25%, 仅次于汽车尾气的排放而位居 VOC 污染量第二位^[3]。随着环保意识的增强, 控制 VOC 的排放越来越受到政府和人们的重视^[4]。

起初, 制造商通过改进产品性能, 如采用双组分反应性聚氨酯(其中有机溶剂作为树脂的载体)

来满足 VOC 排放标准。但随着标准越来越严格,制造商不得不调整涂料配方,而这导致成膜速度减慢、固化时间加长、能耗加大,对固化设备的要求也随之提高,改进后的设备也存在各种问题。其后水性涂料被开发出来,但其效用受水蒸发时间的限制。人们迫切需要一种成膜迅速、性能优异、节能,同时又达到 VOC 排放标准的绿色涂料。

随着绿色环保理念的深入人心,传统固化工艺的弊端也已经越来越不适应生产力发展的需要,因此,UV (紫外)固化涂料和 UV 固化方式在修复底漆中的广泛应用成为了一种必然的趋势。

修复底漆的核心在于涂料和固化方式,本文将先对 UV 固化涂料和传统固化涂料作一对比,接着介绍固化方式的基本知识,最后举出 BASF 公司在 2005 年获得美国绿色总统化学奖的绿色环保底漆作为 UV 固化涂料在修复底漆中的应用实例,使读者对本领域有一个更为直观的认识和理解。

1 涂料对比

1.1 传统涂料

有机涂料是含有多种物质的复杂混合物,主要成分包括:基体树脂、挥发性组分(溶剂)、颜料(清漆不包括颜料)和助剂四个部分^[9]。其中,基体树脂会形成附着于底物表面上的连续薄膜,将涂料和其他物质结合在一起成膜并提供结实的外层表面,因此目前涂料的基体树脂大都采用有机聚合物^[10]。

有机涂料分油性和水性两大类。油性表明溶剂为有机物,水性表明有机涂料中有机组分的溶剂为水。

聚氨酯涂料是汽车常用的涂料,作用机理是含有羟基的聚合物,诸如聚酯、聚丙烯酸酯与聚异氰酸酯,在喷涂到衬底之后反应形成聚氨酯涂层,但是聚氨酯类涂料也存在一些固有的问题,如层间附着性不好、涂层耐热性差等^[11]。

水溶性涂料不存在 VOC 过高的问题,将有机溶剂换为水作为分散剂或溶剂,有着节约资源、安全环保、施工方便、成本低廉的优点。但是水溶性涂料也存在如下缺点:

1) 水的蒸发潜热高,喷涂过程中溶剂挥发较少,湿度在应用过程中的影响较大,须提高烘烤温度或延长干燥时间。

2) 水的表面张力大,对基材的附着力较差,在烘干过程中体系由水包油变成了油包水,因此水性溶剂非常容易在挥发形成漆膜时被困住,难以挥发,从而引起涂膜的缺陷,如起泡、针孔等(图 1)。



图 1 缺陷示意图^[12]

3) 含酯键的树脂易分解,影响涂料的贮存和使用性能;对颜料及填料的润湿和分散性较差,易产生浮色和分层现象;易被微生物侵蚀,出现发霉等现象。

1.2 UV 固化涂料

1.2.1 UV 固化涂料概述

UV 固化涂料是指具有反应活性的液态低聚物(包括单体)在 UV 固化技术的作用下快速发生物理和化学变化的涂料。20 世纪 60 年代初,德国拜耳(Bayer)公司率先用不饱和聚酯为紫外光固化体系开发了第一代 UV 固化木器涂料并实现产业化。20 世纪 60 年代末,美国研制出以丙烯酸酯为固

化体系的第二代 UV 固化涂料，其中聚氨酯聚丙烯酸酯(PUA)低聚物因其结合聚氨酯(附着力高、柔韧性好、耐磨性好、耐老化性强)和聚丙烯酸酯(耐候性好、光学性好)两大特性，被称作是一种综合性能优良、应用广泛的新型感光性树脂。

UV 固化涂料与传统涂料最大的不同在于 UV 固化涂料中专门用于溶解聚合物的有机溶剂大幅度减少，取而代之的是低分子量的、可参与光化学反应固化成膜的有机物，这样一来，既保证了涂料有良好的溶解度和附着力，又使得固化成膜过程中有机物的挥发量大幅度减少。

近 40 年来，以降低 VOC 排放为研究趋势，UV 固化聚氨酯聚丙烯酸酯环保涂料迅猛发展，相继出现了水分散(自乳化)型、粉末型以及改良型等多种新型 UV 固化 PUA 涂料。UV 固化是全球数十亿美元的产业，现在约占工业涂料市场的 4%。UV 固化产业每年增长超过 10%，正在逐渐取代传统的热干燥工艺。

1.2.2 UV 固化涂料举例——聚氨酯聚丙烯酸酯

聚氨酯聚丙烯酸酯(PUA)是 UV 涂料的一种，其中具有氨酯键，高聚物分子链间能形成多种氢键，使膜具有优异的机械耐磨性和柔韧性；PUA 的断裂伸长率高，涂膜具有优良的耐化学性能和耐高低温性能，对难以粘接的基材，如塑料，有较佳的附着力；PUA 的组成和化学性质比环氧树脂有更大的调整余地，因此可合成多种具有不同官能度的 PUA 和不同特性的 PUA 的预聚物，如我们可以制备高硬度、高柔韧性或高弹性的 PUA 固化膜。大量的研究和应用实践证明，PUA 有着极为广阔的应用前景。

2 固化技术对比

2.1 传统固化技术

2.1.1 热固化

采用热的空气流驱除溶剂并固化涂层。热固化通常固化周期长，较难完全固化(有时需要多次加热)，如果气流和温度没有严格控制，固化程度也会不一致。

2.1.2 红外固化

红外辐射的能量可以被涂层直接吸收，也可被反射或传输到基板。红外辐射强度较大，固化时间明显短于热固化。辐射产生的热量也可以驱除溶剂，有利于最终固化。然而，为了使固化更加充分，使用的辐射强度较大，体系在固化期间会产生大量热量，从而导致脆弱的热塑性导管等热敏制品变形或熔化，涂层因降解或过度固化变得易碎^[5]。

2.1.3 双重固化

热固化与 UV 辐射相结合，能够充分地固化任何区域。然而，这种方法有两个主要的缺点：首先，双重固化不能用于具有相邻热敏部件的组件；其次，双重固化固化时间长，且能量低效^[6]。

2.2 UV 固化技术

与传统的固化方式不同，UV 固化不是单纯地通过驱赶溶剂发生物理变化加速成膜过程，而是通过光引发的自由基聚合反应使涂料内部发生化学反应而成膜，也因此大大减少了有机物的挥发，降低了固化的时间。

UV 固化技术是一项节能和环保型新技术，它有如下“6E”特点：

生产效率高(Efficiency)：光固化涂料最为显著的特点就是生产效率高，最快可在 0.05–0.1 s 内固化，相比于红外固化和双重固化，所耗时间大大减少。

固化设备简单(Easiness)：相比于其他固化方式，UV 固化技术通常只需要若干千瓦功率的紫外灯照射即可，从而为进一步的大规模工业化生产奠定了坚实基础。

产品污染低(Ecology)：由于稀释单体参加了交联聚合，形成网状结构的一部分，所以反应结束后几乎没有任何有害物质残留。固化所用能源为电能这一绿色的二次能源。综上，UV 固化被誉为“绿色技术”^[7]。

能耗少(Energy): UV 固化涂料在生产过程中的能耗相比其他涂料有所降低。和传统溶剂型涂料相比, UV 固化涂料所用能量仅相当于前者的 1/5 左右。特别是与烘烤型涂料和粉末涂料相比较, 由于它们都需要加热以固化, UV 固化涂料的节能特点就更加凸显^[7]。

产品性能优异(Enabling): UV 固化涂料适用领域广, 而且涂料优良的耐热性、耐酸碱性、抗冲击性、抗拉伸性等表明其可以作为特殊功能涂料在各种领域得到广泛应用。

经济实用(Economy): 除了原料廉价易购之外, 固化过程中辐射源的费用相比传统工艺中设备的费用大大下降^[8]。UV 固化装置的紧凑性和流水线生产的模式提高了效率。

3 UV 固化涂料在修复底漆中的应用实例

3.1 概述

BASF 设计了一种 UV 固化汽车底漆, 该底漆曾获得 2005 年美国总统绿色化学挑战奖中的“改进溶剂和反应条件奖”。它通过来自廉价 UV-A 灯的近紫外光甚至是自然光在几分钟内固化, 不再需要烘烤底漆的电烘烤炉, 大大降低了能耗。固化后的漆层不粘, 具有良好的抛光特性, 对冷轧钢层也有高的粘附性。该底漆从两组分变为单组分, 每加仑只含有 1.7 磅的 VOC, 相比传统底漆每加仑 3.5–4.8 磅的 VOC 含量减少 50%以上^[13], 且不含对人体有害的二异氰酸酯, 用量只有原来产品的 1/3, 几乎不产生废物。底漆性能优于现有的传统氨基甲酸乙酯技术, 所需的制备步骤更少, 施用率更低, 更耐用, 更耐腐蚀, 并具有更长的保质期。

3.2 组分

该绿色汽车底漆为油性底漆, 其组分如下:

A: 活性稀释剂。每个活性稀释剂分子含有至少一个可以用来进行自由基聚合的碳碳双键。A 可以是 α,β -不饱和脂肪族化合物, 苯乙烯以及取代的苯乙烯, 酯类如甲基丙烯酸酯、丙烯酸的酯。A 的作用是调节体系的粘度并且作为溶剂溶解 B 和 D。

B: 预聚物(齐聚物)。每个预聚物分子含有至少两个可以进行自由基聚合反应的碳碳双键。B 可以为丙烯酸酯如二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、多聚丙烯酸酯, 也可以是 PUA。B 可由直接加成和反向加成合成^[14], B 影响涂料的粘附性、弹性、硬度和耐溶剂性。

较好的A和B主要是丙烯酸酯基团, 这样会有高的固化速率。

光聚合过程中, 发生了包括化学反应和物理变化等复杂的相互作用, 由此产生的聚合物网络拓扑结构和最终固化的涂层性能会受到这种相互作用的影响^[15]。通过配方设计, 可方便地得到性能不同的UV光固化涂料^[16]。

C: 颜料, 填料, 染料。常见的颜料包括二氧化钛氧化铁、锌钡白、氧化锌等。填充剂如黏土、重晶石、云母、滑石、硫酸锌、硫酸钙、碳酸钙。可以抑制腐蚀的颜料如氯化锶、磷酸锌、偏磷酸钡等。

合适的颜料可以实现良好的抛光性能和抗腐蚀能力, 同时缩短涂料的固化时间。

D: 光引发剂。光引发剂是 UV 固化体系的关键成分, 它可以吸收光子, 使光引发剂分子从基态跃迁至激发态, 经历单分子或双分子的化学作用后, 产生可引发单体聚合的活性碎片, 从而使预聚物和活性稀释剂迅速交联固化^[17]。

E: 溶剂。该底漆可以采用含溶剂体系或者无溶剂体系。溶剂可以是烃类如脂肪烃或芳香烃, 醇类, 酯类, 醚, 以及醚与醇或醚与酯的混合溶剂。所用溶剂的含量和类型取决于其他组分的粘度和预期的应用方法。最理想的情况则是不含有机溶剂。

F: 常规添加剂。如光稳定剂、粘合促进剂、颜料分散剂、流动助剂、润湿助剂和流变改性剂等, 常规添加剂可以改善涂料的性能。

4 反应机理

4.1 链式反应历程

聚氨酯聚丙烯酸酯的光固化机理是自由基聚合型，反应的主要模式是自由基的链式反应。红外光谱的数据显示，丙烯酸酯 $C=C$ 键的吸收带随着紫外光固化时间的增加而减少^[18]。紫外光固化需要依靠光引发剂产生自由基或阳离子引发聚合，交联反应通过不饱和双键进行，在 UV (200–400 nm) 辐射下，液态 UV 材料中的光引发剂吸收紫外辐射能量，分子外层电子发生跃迁，在极短时间内生成活性中心，产生自由基或阳离子，自由基进攻预聚物，使得端位双键打开，由此引发材料中带不饱和双键的化合物(聚合物、齐聚物和单体)发生聚合反应，交联成网状固化膜^[19]。通过采用低聚物和单体反应成膜的交联结构的新方式，膜的粘合性、耐水性、耐溶剂性、硬度、柔韧性和固化速度得到了提高。

链终止机理除通常的自由基双基终止外，还可能存在着另一种情况，即自由基被包裹在大分子网络中，以活性形式存在而不是参与进一步的聚合。

4.2 氧气的阻聚效应

氧气破坏表面的方式有三种，分别为猝灭、清除和氧化。具体机理如下：

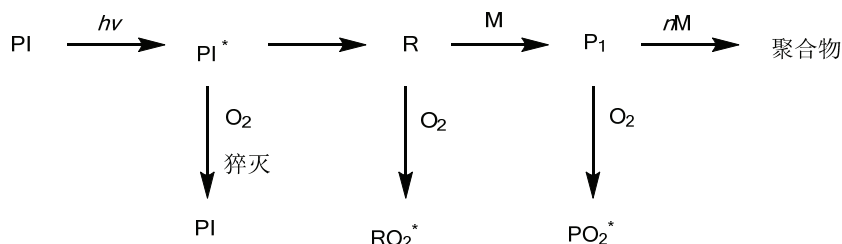
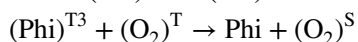
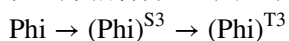


图2 氧气的阻聚效应

处于基态的三线态 O_2 可以作为猝灭剂与光活化的引发剂(以 Φ 表示)反应，从而将处于激发态的三线态光引发剂猝灭。其过程表示如下：



上述过程中，光引发剂从激发态回到基态， O_2 被激发至活泼的单线态，从而阻碍活性自由基的产生。大多数裂解型光引发剂的激发三线态寿命比较短，在激发态光引发剂与 O_2 作用前，光引发剂就已经被分解掉，所以 O_2 与光引发剂发生双分子猝灭作用的几率相对较低，实际生产过程中经常可以忽略。

基态的 O_2 对光引发过程中产生的活性自由基有较强的加成活性，并形成比较稳定的过氧化自由基。此过程速率较快，可与活性自由基对单体的加成反应相竞争，对聚合过程的阻碍作用最为显著。氧分子还可以把已经与单体聚合的自由基氧化成过氧化物，阻止单体的聚合。

显然，在这三种情况下，聚合速率都会下降，而且过氧化物的形成会影响固化涂层的性能。 O_2 是常温下光固化体系自由基聚合的阻聚剂^[20]。

在 PUA 的光固化过程中，环境中氧气的阻聚效应是较难解决的问题之一。由于 O_2 处于三线态，有两个自旋方向相同的未成对电子，因此氧与自由基有很大的亲和力，易生成稳定的过氧化自由基，与自由基的聚合反应竞争而消耗自由基，使树脂表面固化不良而发黏。由于绝大多数光固化工艺是在空气环境中进行的，涂层具有较大的比表面积，因此氧气对该自由基聚合反应有不容忽视的阻聚作用。

人们为解决此问题做了许多努力，已经开发出多种抑制阻聚效应的方法，如惰性气体保护法、

浮蜡、覆膜、强光照射、分布照射, 加入提供活泼氢的含有吸氧基团的物质如硫醇、胺、醚类丙烯酸酯(丙烯酸酯能与涂料融为一体防止表面开裂, 也可以减小气味)等方法。

例如, 在预聚体的结构中引入吸氧基团是较为简单可行的方法。受到醚与氧气反应的启发, 通过合成反应向 PUA 中引入醚键 $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ 作为吸氧基团, 它可以消除光固化时氧气的阻聚现象。除此之外, 将醚类化合物混合在体系中也能有效地抑制阻聚效应。利用 α -烯丙基甘油醚在 PUA 结构中引入 α -烯丙基侧醚基, 由于丙烯基的 $\sigma-\pi$ 超共轭效应, 醚键自氧化反应的活化能降低, 吸氧速度加快, 可提高光固化速度^[21]。

4.3 光引发剂的影响

光引发剂含量越高, 固化速率越快, 但增加到一定值以上时, 固化速率变化不明显; 使用光引发剂时应选择吸收波长与光源的发射波长相匹配的光引发剂, 混合使用光引发剂可以提高光固化速率。

UV 固化涂料的固化时间会影响涂层的光学性能和表面性能, 其具体表现为在一定时间内, 固化时间并不影响其光学性能, 但光照时间超过该值时, 就会影响其光学性能, 涂膜外观会变黄(但仍为透明)。

4.4 活性稀释剂的影响

在光固化体系中, 活性稀释剂充当着较为重要的角色。由于一般预聚物的粘度较高, 实际生产的过程中需要加入适当的活性稀释剂以降低粘度, 同时可调节光固化速率以便于施工。加入活性稀释剂之后, 体系粘度降低, 分子运动能力增强, 各分子间发生有效碰撞的几率增大, 同时由于活性稀释剂的分子量比预聚物的分子量低很多, 加入活性稀释剂使得体系双键浓度增大, 固化时间减少。随着官能度的增加, 双键浓度进一步增加, 从而使固化速率加快^[22]。

随着活性稀释剂官能度的增加, 涂膜硬度升高, 附着力下降。这是因为官能度增加, 体系交联度升高, 硬度增大, 交联度升高会使固化膜收缩率增大, 从而导致附着力下降, 并且该效应随着多官能度活性稀释剂含量的增加, 影响愈加明显。活性稀释剂的含量对涂膜硬度也有很大影响, 且二官能团和三官能团活性稀释剂越多, 固化膜硬度越高, 这是因为多官能团的活性稀释剂越多, 双键浓度越高, 从而使得交联密度升高, 硬度升高, 单官能度活性稀释剂的加入反而降低了交联密度, 引起硬度下降。

5 结语与展望

巴斯夫北美涂料业务集团副总裁兼全球汽车涂料解决方案部门副总裁莱纳·布莱尔(Rainer Blair)表示: “在当今社会的经济、环境和社会需求之间找到平衡, 而不损害未来几代人的发展机会, 这是我们的基本目标之一。我们不仅要谈论可持续性, 而且还要采取相应的行动。”而所谓“生态效应分析”也确是绿色汽车底漆领域在生产产品之前所应该做的, 我们不仅要得到效率高、性能好的产品, 也同样需要重视对绿色环保的贡献。

在很多应用场合, 为了达到一定的涂膜性能以满足使用的要求, 常常需要加入少量有机溶剂调节粘度, 这使得油性紫外光固化体系难以做到 100% 固体含量。为了减少活性稀释剂的用量和 VOC 水平, 改进紫外光固化体系的综合性能, 水性 UV 固化体系成为 UV 固化的新的发展趋势。在此基础上发展起来的光固化水性涂料。水性 UV 固化体系又可分为水溶液型和水乳液型两种体系。水溶液型 UV 固化体系采用水作为树脂的稀释剂, 可以大大降低 VOC 排放并解决毒性问题, 减少空气污染, 安全廉价, 因此活性稀释剂有被替换的趋势。水乳液型 UV 固化体系可以分散高分子量预聚物, 具有较低的交联密度, 解决传统油性涂料不能同时具有高硬度和高韧性的矛盾, 避免由于活性稀释剂所引起的固化收缩, 具有较好的涂膜性能。水性 UV 固化体系通过调节配方的固体含量可得到极薄的涂层, 适用于通用的涂布方式且设备易于清洗; 易得到低光泽度的涂膜, 可作装饰用。

对于固化方式, 需要能够高效且容易提高 UV 辐射能量的 UV 固化系统, 且要同时保证各个部

位所吸收的紫外光能量的一致性,使产生的热量最小化,并利用短暂驻留次数来提高固化效率并改善 UV 光源的寿命。

我们相信,随着绿色化学的深入发展,绿色化学产品的不断问世,将对可持续发展社会的建设起到关键作用,也就有助于改变人们对于化学化工的成见,为人们带来更好和更健康的生活方式。

参 考 文 献

- [1] Rihan, A.; Tye, A. Coating Compositions Comprising Volatile Linear Siloxane Fluids. WO2002004566-A1, April 4, 2003.
- [2] Laginess, T. J.; Kempf, H.; Stewart, J. R. Coating Composition Curable with Ultraviolet Radiation. US 20080138531-A1, June 12, 2008.
- [3] 蒋巍, 侣庆波. 化学世界, **2014**, 55 (4), 208.
- [4] 明伟华, 府寿宽. 化学进展, **1998**, 10 (2), 194.
- [5] Fleischhacker, K. A.; Anderson, J. D.; Toma, M. P. High Throughput UV Curing Systems and Methods of Curing a Plurality of Articles. US 20120319012 A1, December 20, 2012.
- [6] Karunaratne, N.; Long, D. J.; Ricci, R.; Lacey, W.; Muyen, M. V. Photoactivatable Paint Curing Device and Method. US 20100130636 A1, May 27, 2010; US 20130062533 A1, March 14, 2013.
- [7] 李树英. 新型紫外光固化水性聚氨酯聚丙烯酸酯的合成与性能研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2008.
- [8] 苟小青. 聚氨酯聚丙烯酸酯光固化涂料的制备和性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [9] Funke, W. *Progress in Organic Coatings* **1997**, 31, 5.
- [10] 陈伟林. 紫外光固化聚氨酯聚丙烯酸酯涂料[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [11] 王泳厚. 涂料工业, **1977**, No. 4, 23.
- [12] Schoff, C. K. *Journal of Coatings Technology* **1999**, 71 (888), 56.
- [13] 汪朝阳, 肖信, 李雄武, 王海涛, 罗静霞. 当代化工, **2006**, 35 (1), 1.
- [14] Swiderski, K. W.; Khudyakov, I. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 6281.
- [15] Gasper, S. M.; Schissel, D. N.; Baker, L. S.; Smith, D. L.; Youngman, R. E.; Wu, L.; Sonner, S. M.; Hancock, R. R.; Hogue, C. L.; Givens, S. R. *Macromolecules* **2006**, 39 (6), 2126.
- [16] 陈一虹, 黄剑莹, 褚佳岩, 邹友思. 厦门大学学报(自然科学版), **2006**, 45 (3), 370.
- [17] 曾泽, 冯英锋, 钟荣. 江西化工, **2016**, No. 5, 54.
- [18] 张颖, 朱金华, 文庆珍, 谢俊杰. 胶体与聚合物, **2006**, 26 (4), 7.
- [19] 魏燕彦. 水性紫外光固化聚氨酯聚丙烯酸酯[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [20] Arceneaux, J. A. *Mitigation of Oxygen Inhibition in UV LED, UVA, and Low Intensity UV Cure*. Allnex USA Inc.: Al pharetta, GA, 2014.
- [21] 滕蓄, 左光汉. 现代塑料加工应用, **2001**, 13 (4), 28.
- [22] Kunwong, D.; Sumanochitraporn, N.; Kaewpirom, S. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* **2011**, 33 (2), 201.