

مطالعه اثر کاتالیزور، زمان رشد و ماده فعال در سطح روی مشخصات پلیمر معدنی سیلیکا

Study of Catalyst, Aging Time and Surfactant Effects on Silica Inorganic Polymer Characteristics

مجید پاکیزه، محمد رضا امیدخواه*، رامین کریم زاده، عبدالصمد زرین قلم
تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۱۴۳
دریافت: ۸۵/۳/۱۶، پذیرش: ۸۵/۸/۲۴

چکیده

در این مطالعه، سیلیکای پلیمری متخلخل با ساختار بی شکل که در ساخت غشاهای با تخلخل نانو و کاتالیزورها کاربرد دارد، با استفاده از پلیمر شدن تترائیل ارتو سیلیکات به روش سل - ژل تهیه شد. شرایط اسیدی منجر به تولید ذرات کوچکتر شده اما در شرایط بازی اندازه ذرات افزایش می یابد. اثر ماده فعال در سطح از نوع کاتیونی به نام ستیل پیریدینیوم برمید (CPB) به عنوان عامل هدایت کننده ساختار سیلیکا با اثر ممانعت از تجمع نامطلوب ذرات و در نتیجه افزایش سطح ویژه سیلیکا به کمک آزمایش جذب فیزیکی نیتروژن مطالعه شد. در شرایط بازی به دلیل تشکیل ذرات بزرگتر، مساحت سطح سیلیکا در حدود یک پنجم نمونه اسیدی به دست آمد. نتایج آزمایش $^{29}\text{Si-NMR}$ نشان می دهد که زمان رشد تا ۳ هفته روی مقدار شاخه دار شدن ذرات سیلیکای به دست آمده در شرایط اسیدی، اثر می گذارد. فرایند تکلیس که طی آن گروههای آلی و ماده فعال در سطح CPB از داخل ذرات سیلیکا تجزیه و خارج می شود، با استفاده از روشهای TGA و DTA بررسی شد.

واژه های کلیدی

پلیمر معدنی سیلیکا،
سل - ژل، نانوذرات،
ماده فعال در سطح، کاتالیزور

مقدمه

غشاهای با تخلخل نانو اشاره کرد. ساخت این مواد از روشهای رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار، تجزیه گرمایی (پیرولیز) مواد آلی و سل - ژل امکان پذیر است [۱-۳]. از بین روشهای یاد شده روش سل - ژل به دلیل در اختیار گذاشتن توزیع یکنواخت اندازه نانوذرات سیلیکا و

در سالهای اخیر مواد سیلیکای متخلخل حجم قابل توجهی از پژوهشها را به خود اختصاص داده اند. مواد سیلیکای متخلخل به دلیل مقاومت زیاد گرمایی و شیمیایی، کاربردهای متنوع در صنعت دارند که به عنوان نمونه می توان به استفاده از آنها به عنوان کاتالیزور، جاذب و

Key Words

silica inorganic polymer,
sol-gel, nanoparticles,
surfactant, catalyst

* مؤلف مسئول مکاتبات، پیام نگار:omidkhah@modares.ac.ir

ساده است، ولی در واقع بسیار پیچیده بوده و در همه مراحل فرایند سل-ژل این واکنشها در حال رقابت با یکدیگرند. همچنین، هر کدام در درجه‌های متفاوتی از پارامترهای اثرگذار مهم، تأثیر می‌گیرند. هر کدام از این ترکیبات با هر دو واکنش آبکافت و تراکم با سایر اجزا واکنش می‌دهد (مرحله رشد). همچنین، این واکنشها از نظر جایگاه اتم سیلیکون و شیمیایی با واکنشهای ابتدایی یادشده متفاوت هستند (جایگاه اتم سیلیکون در مرکز با جایگاه آن در انتها از نظر شیمیایی متفاوت است) [۵].

فرایند سل-ژل آلکوکسیدها بسیار پیچیده است و می‌تواند از مسیرهای زنجیری خطی یا شاخه‌دار شدن طی فرایندی خاص، انجام شود. pH سامانه یکی از عوامل مهم است که مسیر رشد را مشخص می‌کند. خواص نهایی ژل یا ماده به دست آمده بسیار زیاد به ساختار ذرات شکل گرفته در محلول اولیه بستگی دارد. عامل بسیار مهم برای خواص مواد نهایی سرعت نسبی واکنشهای آبکافت و تراکم است. به دلیل این پیچیدگی ضروریست که فهمی دقیق از آثار عوامل مؤثر بر سرعت واکنش و کیفیت ماده نهایی در دسترس باشد. عواملی که روی آبکافت و تراکم و در نتیجه بر نوع یا کیفیت مواد نهایی مؤثر هستند، عبارتند از: زمان رشد، نوع ماده اولیه شامل سیلیکون، نسبت گروه آلکوکسی به آب (Rw)، نوع کاتالیزور، نوع حلال، دما، مقدار pH و غلظت مطلق و نسبی اجزای اولیه در مخلوط [۶]. به تازگی استفاده از مواد فعال در سطح به منظور کنترل خواص نهایی سیلیکا در پژوهشها گزارش شده است. اصول فناوری استفاده از مواد فعال در سطح در تهیه مواد متخلخل بدین شکل است که این مواد به دلیل خاصیت و داشتن دنباله طویل آلی آگریز و سر آبدوست، مجموعه‌ای از مولکولها را به شکل کره ایجاد می‌کنند که بخش آبدوست آنها در سطح بیرونی کره، ولی دنباله آلی آگریز آنها به سمت مرکز کره گسترش می‌یابد. حال این مجموعه مولکولی از این مواد به عنوان قالبی برای نحوه ترتیب و شکل‌گیری نانو ذرات سیلیکونی عمل می‌کنند و در نهایت این قالب در مرحله تکلیس از داخل مواد خارج شده و حفره‌ها تشکیل می‌شوند [۷، ۸].

با انتخاب دقیق مولکول قالب، می‌توان قطر حفره را در اندازه مشخص، معین کرد. حذف قالب، آخرین مرحله سنتز مواد سیلیکایی با تخلخل نانو است و به روشهای تکلیس، استخراج با حلال، پلاسمای اکسیژن و خشک کردن ابر بحرانی انجام می‌شود. اما، روش اول بیشتر از سایر روشها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹].

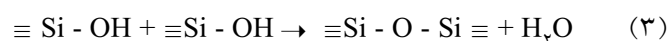
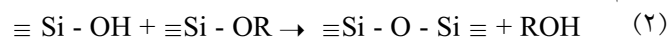
در این مطالعه، اثر نوع کاتالیزور (اسیدی یا بازی) بر اندازه ذرات پلیمری سیلیکا (بعد از تکلیس) بررسی شده است. همچنین،

سهولت کار بیشتر مورد توجه بوده است. سنتز این مواد به روش سل-ژل با توجه به نوع ماده اولیه سیلیکون‌دار (آلی یا معدنی) به دو روش کلوییدی یا پلیمری انجام می‌شود [۴]. در روش پلیمری که از آلکوکسیدهای سیلیکون مانند تترا اتیل اتوکسی سیلان (TEOS) به عنوان منبع سیلیکون استفاده می‌شود، کنترل فرایند در مقایسه با روش کلوییدی راحت‌تر است. فرایند سل-ژل در چند مرحله متوالی انجام می‌شود که به طور خلاصه شامل واکنشهای آبکافت و تراکم مولکولهای اولیه، رشد پلیمرهای سیلیکا، ژل شدن، خشک شدن و تکلیس است. ساز و کار واکنشهای آبکافت و تراکم آلکوکسیدها را می‌توان با واکنشها زیر نشان داد:

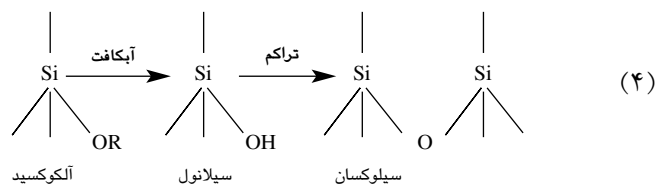
آبکافت:



تراکم:



اصول علمی در فرایند سل-ژل سیلیکون در انتقال اجزای دارای پیوندهای Si-OR به اجزای شامل پیوند Si-OH (سیلانول) و ترکیبات سیلوکسان از طریق واکنشهای آبکافت و تراکم خلاصه می‌شود که در واکنشهای (۱) تا (۳) نشان داده شده است. برای تهیه یک ذره یا حتی ژل، تعداد پیوندهای سیلوکسان باید افزایش و در نتیجه تعداد گروههای آلکوکسید و سیلانول باید کاهش یابد. از انواع مختلفی مواد اولیه برای تهیه ژلهای سیلیکایی با فرایند سل-ژل می‌توان استفاده کرد.



واکنش گروههای سیلیکون-اکسیژن موجود در فرایند سل-ژل.

مخلوطی از تترا اتوکسی سیلان در آب و الکل بسیار آهسته واکنش می‌کند. بنابراین، وجود کاتالیزور اسیدی یا بازی برای شروع واکنشهای آبکافت و تراکم لازم است. واکنشهای آبکافت و تراکم در دید اول به نظر

تهیه شد. همان طور که قبلاً گفته شد برای تسریع واکنشهای آبکافت TEOS باید از کاتالیزور اسیدی یا بازی استفاده شود. بنابراین، ابتدا مقدار 40 mL محلول TEOS که دارای 0/175 mol TEOS، 38/78 mL اتانول، 20/16 mL آب یون زدوده شده و 0/956 mL محلول نیتریک اسید یا سدیم هیدروکسید است به محلول TEOS طی همزدن در دمای محیط اضافه شد. در این حالت pH محلول در حدود 2-5/1 برای شرایط اسیدی و 9-8/5 برای شرایط بازی تنظیم شد.

برای انجام واکنش آبکافت، محلولهای تهیه شده در دمای جوش حلال (75°C برای اتانول) به مدت 1 h با همزدن برای انجام پلیمر شدن اولیه، رفلاکس می شوند. بعد از خنک شدن محلولها بجز نمونه Si(TF) به هر یک از نمونه ها 9/6 g ترکیب CPB اضافه کرده و به مدت 5 min همزده می شوند.

برای بررسی اثر زمان رشد روی مقدار شاخه دار شدن پلیمرهای سیلیکا، آزمون $^{29}\text{Si-NMR}$ روی سه نمونه Si(CPB1)، Si(CPB2) و Si(CPB3) انجام شد. محلولهای تهیه شده داخل هود با جریان آرام هوا قرار گرفته، بعد از چند هفته محلولها ابتدا تبدیل به ژل شده، سپس با ادامه خارج شدن حلال، ژل به حالت جامد تبدیل شد. مواد به دست آمده سپس در شرایط دمای 550°C به مدت 4 h با سرعت گرمایش و سرمایش 1°C/min تکلیس شدند.

نمونه های به دست آمده برای مشاهده کیفیت دانه های سیلیکا با دستگاه میکروسکوپ الکترونی بررسی شدند. آزمایش جذب نیتروژن روی نمونه ها در فشار نسبی 0/01 تا 0/995 انجام شد. حجم حفره ها با در نظر گرفتن مقدار نیتروژن جذب شده به دست آمد. مساحت سطح

مشخصات سیلیکای با قالب و بدون آن با ماده فعال در سطح ستیل پیریدینیوم برمید مقایسه و اثر زمان رشد بر اندازه ذرات پلیمری سیلیکا و مقدار شاخه دار شدن آنها مطالعه شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) محصول شرکت Acros، ستیل پیریدینیوم برمید (CPB)، آب یون زدوده، اتانول، سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید از شرکت Merck آلمان با خلوص زیاد استفاده شد.

دستگاهها

دستگاه رفلاکس برای فرایند پلیمر شدن محلولها، دستگاه 500 Advance Bruker Drx برای آزمون $^{29}\text{Si-NMR}$ ، میکروسکوپ الکترون پویشی مدل XL30 ساخت شرکت Philips برای مشاهده کیفی و کمی ذرات سیلیکا، دستگاه 2000 Sorptometer Micromeritics ASAP برای آزمایش جذب نیتروژن و دستگاه 1500 PL Thermal Sciences STA برای بررسی TGA و DTA نمونه ها به کار گرفته شد.

روشها

مطابق جدول 1 پنج نمونه محلول با نسبتهای مولی و زمان رشد مشخص

جدول 1 نسبتهای مولی و زمان رشد محلولهای تهیه شده.

زمان رشد (هفته)	نسبتهای مولی					نمونه
	CPB	کاتالیزور	EtOH	H ₂ O	TEOS	
1	0	0/086 (HNO ₃)	3/8	6	1	Si(TF)
1	0/14	0/086 (HNO ₃)	3/8	6	1	Si (CPB1)
2	0/14	0/086 (HNO ₃)	3/8	6	1	Si (CPB2)
3	0/14	0/086 (HNO ₃)	3/8	6	1	Si (CPB3)
1	0/14	0/086 (NaOH)	3/8	6	1	Si (CPB4)

نمونه‌ها با روش BET و اندازه متوسط حفره‌ها با روش BJH و استفاده از داده‌های جذب نیتروژن محاسبه شد.

برای مطالعه فرایند تکلیس و اثر قالب، مقدار مشخصی از نمونه‌های Si(TF) و Si(CPB1) قبل از حذف قالب به روش گرمایی TGA و DTA در محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۰۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min بررسی شدند [۱۰،۱۱].

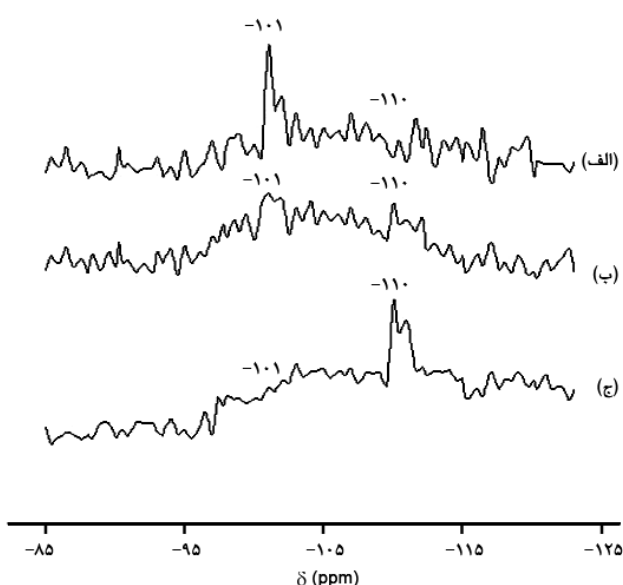
نتایج و بحث

به منظور مطالعه اثر زمان رشد روی مقدار شاخه‌دار شدن پلیمرهای سیلیکا، طیف $^{29}\text{Si-NMR}$ سه نمونه Si(CPB2)، Si(CPB1) و Si(CPB3) برداشت شد که نتایج آن در شکل ۱ آمده است.

پیک ظاهر شده در ۱۰۱ ppm وجود اجزای Q^۳-Si یا پلیمرهای زنجیری خطی و پیک ۱۱۰ ppm وجود اجزای Q^۳-Si یا پلیمرهای شاخه‌ای را نشان می‌دهد [۱۲،۱۳]. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش زمان رشد مقدار شاخه‌ای شدن پلیمر سیلیکا نیز به دلیل انجام واکنشهای تراکم در اتمهای سیلیکون مرکزی در پلیمرها افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، واکنشهای آبکافت و تراکم در طول مرحله رشد نیز در حال رقابت هستند. بنابراین مطابق نتایج $^{29}\text{Si-NMR}$ ، برای تهیه سیلیکا با تخلخل نانو زمان رشد نباید بیشتر از یک هفته باشد، زیرا پلیمرهای شاخه‌دار موجب تشکیل ذرات بزرگتر می‌شوند.

در جدول ۲ اثر زمان رشد روی مشخصات فیزیکی نمونه‌ها که از داده‌های آزمایشی جذب نیتروژن با روشهای BET و BJH حاصل شده‌اند، آمده است. نمونه بدون ماده فعال در سطح دارای کمترین مساحت سطح، حجم و متوسط قطر حفره‌هاست. تمام نمونه‌هایی که در شرایط اسیدی و با زمان رشد متفاوت تهیه شدند، دارای مساحت سطح و حجم زیاد حفره در مقایسه با شرایط بازی هستند. همچنین، نمونه با زمان رشد یک هفته، مساحت سطح و حجم حفره بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.

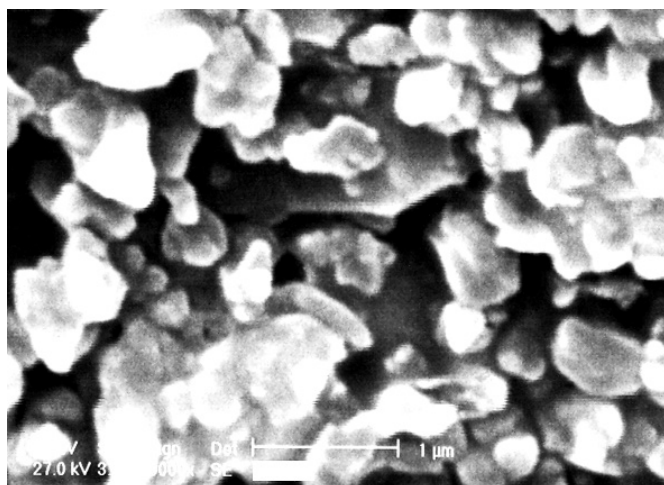
در مقداری از pH که مواد سیلیکاتی از نظر بار الکتریکی خنثی هستند، نقطه بار صفر (point of zero charge, PZC) نامیده می‌شود. PZC اجزای شامل Si-OH در محدوده pH بین ۱/۵ تا ۴/۵ است (مقدار زیاد تراکم اجزای سیلیکا مقدار PZC را کاهش می‌دهد). اسیدی کردن محلول تا مقداری از pH که کمتر از نقطه PZC است، باعث می‌شود که اجزای سیلیکون دار دارای بار مثبت شوند، افزایش pH به بیشتر از نقطه



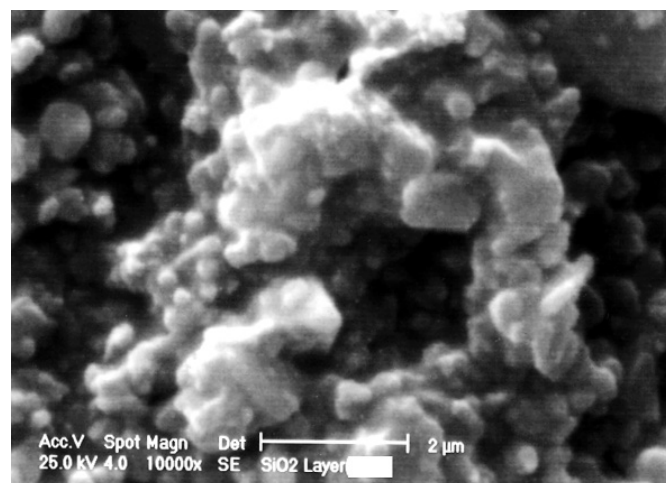
شکل ۱ اثر زمان رشد روی مقدار شاخه‌ای شدن پلیمرهای سیلیکا در نمونه‌های مختلف: (الف) Si(CPB1)، (ب) Si(CPB2) و (ج) Si(CPB3).

PZC (شرایط بازی) باعث منفی شدن بار اجزا خواهد شد. در شرایط اسیدی، اتم اکسیژن موجود در پیوندهای Si-OH یا Si-OR مطابق واکنش (۵) پروتون دار شده و در نتیجه مولکولهای الکل یا آب تولید می‌شوند، همچنین، چگالی الکترونی از سیلیکون مرکزی منتقل شده و باعث می‌شود که واکنش تراکم در اتمهای سیلیکون انتهایی انجام شود. بدین ترتیب، پلیمرهای سیلیکونی در مسیر خطی رشد و گسترش می‌یابند. تشکیل پلیمرهای خطی شرط لازم برای داشتن ذرات جدول ۲ مشخصات ساختاری مواد سیلیکایی تهیه شده.

نمونه	مساحت سطح (m ^۲ g ^{-۱})	متوسط قطر حفره (Å)	حجم حفره (cm ^۳ g ^{-۱})
Si(TF)	۱۲۱	۹/۸۷	۰/۰۲۳۸
Si(CPB1)	۱۱۶۰	۱۵/۱	۰/۴۷۶
Si(CPB2)	۷۱۸	۱۸/۴۳	۰/۲۹۳
Si(CPB3)	۵۸۷	۱۹/۸۶	۰/۲۷۳
Si(CPB4)	۲۴۸	۲۶/۵	۰/۱۵



(ب)



(الف)

شکل ۲ عکسهای SEM از نحوه توزیع ذرات سیلیکا در نمونه‌های مختلف: (الف) Si(CPB1) و (ب) Si(CPB4).

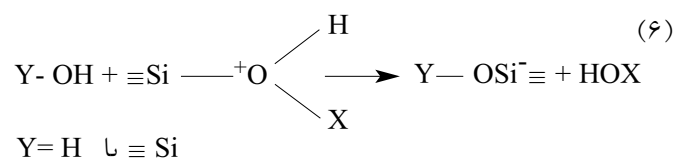
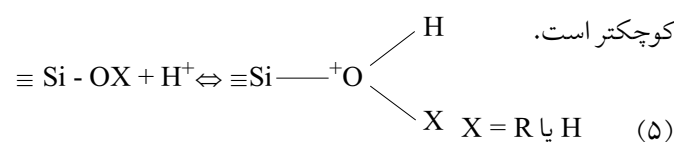
کار نوع SN_p به اتم سیلیکون حمله کرده و OH^- جایگزین OR^- می‌شود، شرایط برای تراکم در این اتم مرکزی و تشکیل ذرات بزرگتر مهیا می‌شود. در این حالت تمام واکنشها برگشت پذیر هستند، بدین مفهوم که می‌شود از پیوندهای Si-O-Si به گروه‌های آلکوکسی در مسیر برگشت رسید. درجه و مقدار مسیر برگشت به شرایط واکنش بستگی دارد [۱۴].

عکسهای SEM نمونه‌های Si(CPB1) و Si(CPB4) که در شرایط اسیدی و بازی تهیه شده‌اند، از نظر توزیع کیفی اندازه دانه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. شرایط اسیدی به دلیل هدایت پلیمر شدن در جهت خطی و شاخه‌ای شدن کم منجر به ایجاد ذرات کوچکتر و در نتیجه مساحت سطح بیشتر می‌شود.

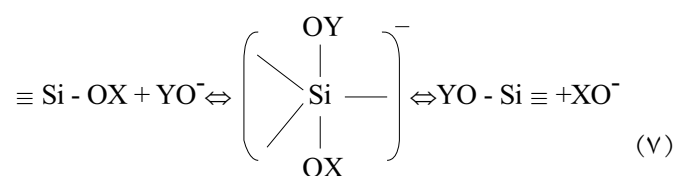
در این شرایط فرایند تراکم در اتم سیلیکون انتهایی انجام می‌شود. در شرایط بازی به دلیل انجام شدن واکنش (۷) فرایند تراکم در اتم سیلیکون مرکزی انجام شده، بنابراین ذرات بزرگتر تشکیل می‌شوند. در شکل ۳ نتایج آزمایشهای TGA و DTA که به منظور مطالعه فرایند تکلیس نمونه‌های Si(TF) و Si(CPB1) قبل از حذف قالب در محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۰۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min انجام شد، نشان داده شده است.

کاهش وزن نمونه بدون ماده فعال در سطح در حدود ۱۶ درصد است، که در دمای ۷۰ تا ۱۲۰°C به شکل پیکی گرماگیر مربوط به حلالهای جذب شده در منحنی DTA نمایان است.

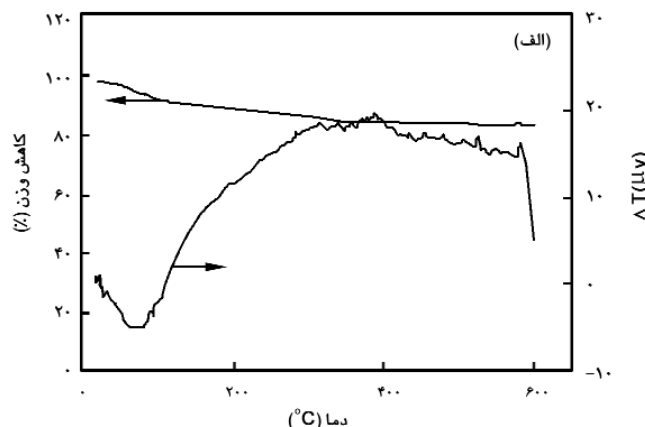
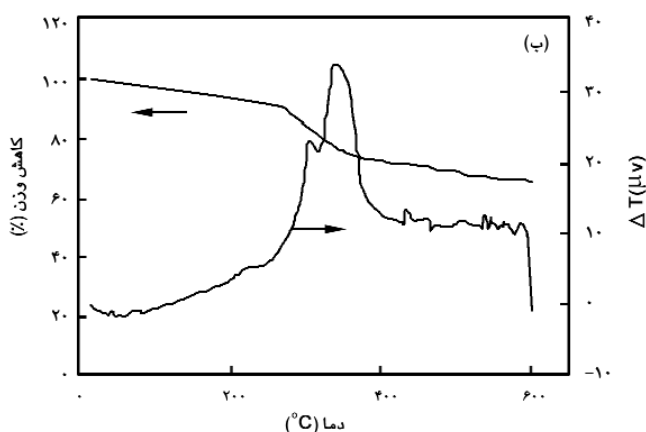
پیک گرمای دیگر در دمای ۴۰۰°C مربوط به تجزیه گرمایی گروههای



در شرایط بازی واکنش با حمله یونهای هسته‌دوست OH^- یا $Si-O^-$ به اتم سیلیکون (واکنش ۷) ادامه می‌یابد. یونهای OH^- یا $Si-O^-$ با تفکیک و جدا شدن یون H^+ از مولکول آب یا گروه Si-OH به دست می‌آیند.



در واکنش آبکافت Y = H و در واکنش تراکم X = R و Y = Si \equiv و H یا X = R است. در واکنشهای آبکافت، یون هیدروکسید با ساز و



شکل ۳ نمودار TGA و DTA نمونه‌های: (الف) Si(TF) و (ب) Si(CPB1).

آلی درگیر در ساختار پلیمر است. کاهش وزن نمونه دارای ماده فعال در سطح حدود ۳۶ درصد است که به شکل دو پیک گرمای در دماهای ۳۵۰ و ۳۸۰°C در منحنی DTA دیده می‌شود، این پیکها مربوط به تجزیه گرمایی گروههای آلی موجود در ستیل پیریدینیوم برمید است.

نتیجه گیری

با مقایسه نمونه سیلیکای بدون ماده فعال در سطح با سیلیکای که در تهیه آن از ماده فعال در سطح استفاده شده، مشخص شد که قالب باعث افزایش ۲-۴ برابر متوسط قطر حفره‌ها می‌شود.

کاهش وزن نمونه بدون ماده فعال در سطح در دمای ۷۰-۱۲۰°C به شکل پیکی گرماگیر در منحنی DTA ظاهر می‌شود که مربوط به تبخیر حلالهای جذب شده است. وجود پیک گرمای کوچک دیگری در دمای ۴۰۰°C به تجزیه گرمایی گروههای آلی (آلکیل) درگیر در ساختار پلیمر نسبت داده شده است. کاهش وزن نمونه دارای ماده فعال در سطح بیشتر از نمونه بدون قالب بوده و به شکل دو پیک گرمای در دماهای ۳۵۰ و ۳۸۰°C منحنی DTA مشاهده می‌شود. این پیکها مربوط به گروههای آلی موجود در ستیل پیریدینیوم برمید هستند.

مراجع

1. Brinker C.J., Sehgal R., Hietala S.Z., Deshpande R., Smith D.M., Loy D. and Ashley C.S., Sol-gel Strategies for Controlled Porosity Inorganic Materials, *J. Membr. Sci.*, **94**, 85-102, 1994.
2. Burggraaf A.J. and Cot L., *Fundamentals of Inorganic Membranes Science and Technology*, Elsevier, 1996.
3. McCool B.A., Hill N., Dicarolo J. and DeSisto W.J., Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Membranes via Dip-coating and Hydrothermal Deposition Techniques, *J. Membr. Sci.*, **218**, 55-67, 2003.
4. Brinker C.J., Sehgal R., Raman N., Schunk P.R. and Headley T.J., Polymer Approach to Supported Silica

- Membranes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**, 469-476, 1994 .
5. Schubert U. and Husing N., *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, 2nd ed., Weinheim, 200-210, 2005.
 6. Mokaya R., Zhou W. and Jones W., Restructuring of Mesoporous Silica: High Quality Large Crystal MCM-41 via a Seeded Recrystallization Route, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1139-1145, 2000.
 7. Kresge C.T., Leonowicz M.E. and Roth W.J., Correlation between Silica Chemistry and Structural Changes in Hydrothermally Treated Hexagonal Silica, *Nature*, **359**, 710-712, 1992.
 8. Zhong S.H., Li C.F. and Li Q., Supported Mesoporous SiO₂ Membranes by Sol-gel –Template Technology, *Separat. Purificat. Technol.*, **32**, 17-22, 2003.
 9. Bonelli B., Onida B., Chen J.D. and Galarneau A., Characterization of Al-rich Microporous Micelle-templated Silicates, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **87**, 170-176, 2006.
 10. Boonamnuayvitaya V., Tayamanon C. and Saeung S., Synthesis and Characterization of Porous Media Produced by a Sol- gel Method, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1686-1691, 2006.
 11. Larbot A., Julbe A., Guizard C. and Cot L., Silica Membranes by the Sol-gel Process, *J. Membr. Sci.*, **44**, 289-303, 1989.
 12. West G.D. Diamond G.G., Holland D., Smith M.E. and Lewis M.H., Gas Transport Mechanisms through Sol-gel Derived Templated Membranes, *J. Membr. Sci.*, **203**, 53-69, 2002.
 13. Thomas S., Schafer R., Caro J. and Morgenstern A.S., Investigation of Mass Transfer through Inorganic with Several Layers, *Catal. Today*, **67**, 205-216, 2001.
 14. Guizard C.G., Julbe A.C. and Aryal A., Design of Nanosized Structures in Sol-gel Derived Porous Solids, Applications in Catalyst and Inorganic Membrane Preparation, *J. Mater. Chem.*, **9**, 55-65, 1999.