



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

Polipropilen/Titanyum Dioksit Nanokompozit Liflerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Polypropylene/Titanium Dioxide Nanocomposite Fiber Production and Characterization

Ayşin DURAL EREM¹, Gülay ÖZCAN²

¹The University of Borås, School of Textile, Borås, İsveç

²İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, İstanbul, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 30 Eylül 2015 (30 September 2015)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Ayşin DURAL EREM, Gülay ÖZCAN (2015): Polipropilen/Titanyum Dioksit Nanokompozit Liflerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Tekstil ve Mühendis, 22: 99, 1-6.

For online version of the article: <http://dx.doi.org/10.7216/130075992015229901>

Araştırma Makalesi / Research Article

POLİPROPİLEN/TİTANYUM DİOKSİT NANOKOMPOZİT LİFLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşin DURAL EREM^{1*}
Gülşay ÖZCAN²

¹The University of Borås, School of Textile, Borås, İsveç

²İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, İstanbul, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 23.12.2014

Kabul Tarihi / Accepted: 02.09.2015

ÖZET: Nanoteknoloji disiplinlerarası araştırma alanlarının en popülerlerinden biri haline gelmiştir. Nanoteknoloji uygulamalarının büyük çoğunluğunda polimer esaslı matrisler naotaneciklerin dağılıma ortamı olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada TiO₂ katkılı PP nanokompozitler liflerin üretimi ve özellikleri incelenmiştir. Eriyikten çekim metodu kullanılarak kütlece % 0; 0,5; 1; 3; 5 oranlarında TiO₂ nanotanecikler içeren nanokompozit lifler laboratuvar tipi çift vidalı mini ekstruderde üretilmiştir (DSM Xplore). Üretilen liflerin ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile belirlenirken, numunelerin kristalin yapıları X-ışını difraksiyon (XRD) testleri ile tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve mukavemet testleri ile liflerin morfolojik ve mekanik özellikleri saptanmıştır. XRD testlerinin sonuçlarına göre numunelerin yarı kristalin yapıda ve α formda kristaller içermektedir. Nanotaneciklerin eklenmesi ile PP matrislerin mekanik özelliklerinin artmıştır. Bu nanokompozit lifler sütün, sargı bezi, meş, bandaj, su ve gaz filitreleri gibi teknik ve tıbbi uygulamalarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozitler, polipropilen, titanyum dioksit, fotokataliz

POLYPROPYLENE/TITANIUM DIOXIDE NANOCOMPOSITE FIBER PRODUCTION AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT: Nanotechnology has become one of the most popular research areas of all technical disciplines. In most of the nanotechnology applications, polymeric matrixes are used as the dispersion medium for the nanoparticles. In this study, TiO₂ loaded PP nanocomposite fibers preparation and their properties are investigated. The melt spinning method is applied to prepare nanocomposite fibers, including 0, 0.5, 1, 3, 5 wt % filler content, using a laboratory-scale twin screw micro-compounder (DSM Xplore). While the thermal properties of the obtained fibers were determined by using differential scanning calorimeter (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA) methods, crystalline structure of the samples were determined via X-ray diffractometer (XRD). Morphology and mechanical properties of fibers were assigned with scanning electron microscopy (SEM) and tensile tests. Depend on X-ray diffraction results; they have semi crystalline structure and α-phase crystal structure. With addition of nanoparticles, the tensile properties of the samples increased. In our opinion these nanocomposite fibers can be used in technical and medical applications, such as sutures, wound dressings, meshes, bandage, hospital clothes, water filters, gas filters, floor and wall covers.

Keywords: Nanocomposites, polypropylene, titanium dioxide, photo catalysis

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: aysin.dural_ere@hb.se

DOI: 10.7216/130075992015229901, www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Nanokompozitler, fazlarından birinin en az bir boyutu 100 nm'nin altında olduğu çok fazlı sistemlerdir. Dolgu parçacıklarının nanometre boyutunda olması sebebiyle nanokompozitler yüksek yüzey alanı/hacim oranlarına sahiptir. Polimer matrisler içine eklenen çok düşük yoğunluktaki nanotanecekler bile polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde ciddi artışlara sebep olmaktadır [1]. Polimerler işleme kolaylıkları, mekanik davranışları ve esnek yapıları nedeniyle nanokompozit üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polipropilen (PP) ticari olarak önem kazanmış stereo-regüler yapıdaki ilk polimerdir. Polipropilen lifleri düz, pürüzsüz ve mumsu bir görünüme sahiptir [2]. Oda sıcaklığında kullanılan PP esaslı lifler yüksek mukavemet ve ısıl özelliklere sahiptir. Ayrıca rezilyansı yüksek olan PP lifler son derece hafif olup, 0,91 g.cm⁻³ yoğunluk ile sentetik lifler arasındaki en düşük değere sahiptir. Su alımı düşük olan polipropilen liflerinin yaş ve kuru mekanik özellikleri aynıdır. PP liflerin emicilik özelliği kılcal ıslanma sayesinde telafi edilebilmektedir [2,3,4,5]. Bu özelliklerinden dolayı polipropilen yaygın olarak kullanılan bir lif türüdür. Halı ve diğer ev tekstillerinin üretiminde, giysi üretiminde, araba tekstillerinde, filtrelerde, halat ve ağ yapımında, jeotekstillerde, hijyen ürünlerinde ve tıbbi tekstillerde kullanılmaktadır [2].

Polimer esaslı nanokompozit üretiminde çok çeşitli nanotanecekler kullanılmaktadır. Bu nanotaneceklerin başında TiO₂ gelmektedir. Güçlü oksitleyici etkisi olan TiO₂ kararlı yapısı ve toksik olmaması nedeniyle en çok tercih edilen fotokatalizörlerin başında gelmektedir [6, 7, 8]. TiO₂ kristal yapısına göre anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı faza sahiptir. Bu fazlardan anataz ve rutil fazlar fotokatalitik özelliğe sahiptir. Anataz faz (3,2 eV) rutil faza (3,0 eV) göre daha yüksek bant boşluğu enerjisine sahip olmasına rağmen birçok tepkimede rutil fazdan daha yüksek fotokatalitik etkinlik göstermektedir [6]. Anataz faz ise nanoteknolojinin gelişmesi ile önem kazanmaya başlamıştır [9]. Bu çalışmada PP esaslı liflere anataz fazlı TiO₂ nanotanecekler ekleyerek liflerin ısıl ve mekanik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bu amaçla eriyikten lif çekim metodu kullanılarak PP

matrislere kütlece % 0; 0,5; 1; 3; 5 oranlarında TiO₂ nanotanecekler katılarak nanokompozit lifler üretilmiştir. Üretilen liflerin DSC ve TGA testleri ile ısıl özellikleri belirlenirken, XRD testleri ile kristalin yapıları tespit edilmiştir. SEM ve mukavemet testleri kullanılarak ise liflerin morfolojik ve mekanik özellikleri saptanmıştır. Bu testler sonucunda PP matrislere eklenen nanotaneceklerin liflerin ısıl ve mekanik özelliklerini geliştirdikleri belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Liflerin üretiminde kullanılan izotaktik PP (HG 245 FB) granülleri Borealis firmasından temin edilmiştir. Polimer granüllerin eriyik akış indeksi 26g.10d⁻¹, erime sıcaklığı 163°C iken çekim sıcaklığı 200°C' dir. Dolgu maddesi olarak kullanılan TiO₂ nanotanecekler Aldrich firmasından satın alınmıştır. Anataz fazdaki TiO₂ nanotaneceklerin spesifik yüzey alanları 200-220m²/g tanecik boyutları da 25nm altında ve erime sıcaklıkları da 1825°C'dir.

2.2. Numune Üretimi

Lif formundaki numuneler DSM Xplore 15ml çift vidalı ekstrüder kullanılarak eriyikten lif çekme metodu ile üretilmiştir. Liflerin üretimi sırasında 200°C'ye ısıtılmış ekstrüdere 10g PP granül ile uygun gramajlardaki dolgu tanecikleri 50dev/d vida hızında argon gazı ile beslenmiştir. Besleme işleminden sonra ekstrüderin vida hızı 100 dev/d' ya çıkartılarak eriyiğin argon ortamında 15d karışması sağlanmıştır. Elde edilen eriyik 0,8 mm çapındaki düzden geçirilip çekim silindirlerine gönderilerek burada uygun çekimi almaları sağlanmıştır (çekim oranı=3). Böylelikle harmanlama yapılmadan direkt lif çekim işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen 80 dtex inceliğindeki monofilamanlarının numune kodları ve özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo1. Numune Kodları

Numune	Açıklama
T0	Katkısız PP lifi
T1	%0,5 Dolgu içeren PP lifi
T2	%1 Dolgu içeren PP lifi
T3	%3 Dolgu içeren PP lifi
T4	%5 Dolgu içeren PP lifi

2.3. Karakterizasyon Testleri

2.3.1. Isıl Testler

Üretilen liflerin ısıl özellikleri termo gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) testleri ile belirlenmiştir. Numuneler TGA Q500 (TA Instruments) cihazı kullanılarak 20°C'den 700°C'ye 10°C.d⁻¹ ısıtma hızı ile ısıtılarak TGA grafikleri elde edilmiştir. TGA grafikleri incelenerek numunelerin bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. DSC testleri DSC Q1000 (TA Instruments) cihazı kullanılmıştır. DSC numuneleri -50°C'den 220°C'ye 10°C.d⁻¹ hızla ısıtılmış ve 20°C.d⁻¹ hızla soğutulmuştur. Numunelerin endotermik çevrimleri sırasında erime (T_m), ekzotermik çevrimleri sırasında ise kristallenme (T_c) sıcaklıkları belirlenmiştir. Ayrıca malzemelerin kristalin oranları da aşağıdaki formüle göre saptanmıştır.

$$X = 100x \frac{\Delta H_m}{w_f \Delta H_m^o}$$

X: Kristalin oranı, ΔH_m: Erime entalpisini, w_f : Ağırlık oranı, ΔH_m^o: PP için referans erime entalpisini (207 J g⁻¹)[4].

2.3.2. SEM analizleri

Polimerlere eklenen taneciklerin polimer matris içindeki dağılımları 5-15kV arasında değişen ivmelenme voltajları ve 200-10000X arasında değişen büyütme oranları ile JEOL JSM 5310 taramalı elektron mikroskopu (SEM)'de incelenmiştir. Liflerin enine kesit görüntülerini almak için numuneler sıvı nitrojen yardımıyla kırılmıştır. SEM analizinden önce numuneler Emitech K575X kaplama cihazı ile 45d gümüşle kaplanmıştır.

2.3.3. X Işını Difraktometre Testleri

Liflerin kristalin yapılarını belirlemede X-ışını difraksiyon (XRD) spektroskopisi kullanılmıştır. Bruker cihazı 120s süreyle 40kV ve 40mA ile çalıştırılarak CuKα tipi radyasyon (λ=0.15406nm) ışınması yapılması sağlanmıştır. Elde edilen spektroskopiler Gads ile analiz edilerek liflerin kristalin yapıları belirlenmiştir.

2.3.4. Dinamik Mekanik Analiz

Dinamik mekanik analiz (DMA) testleri DMAQ800(TA Instruments) cihazı kullanılarak ASTM D7028-07e1

standardına göre yapılmıştır. DMA testleri gerilim modunda 1 Hz titreşim frekanslı olarak -60 ile 120 C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. DMA analizleri ile camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi esnasında kayıp modüllerinin en yüksek değere geldiği sıcaklık, numune moleküllerinin en serbest hareket ettiği camsı geçiş sıcaklığı olarak kabul edilmektedir [10, 11].

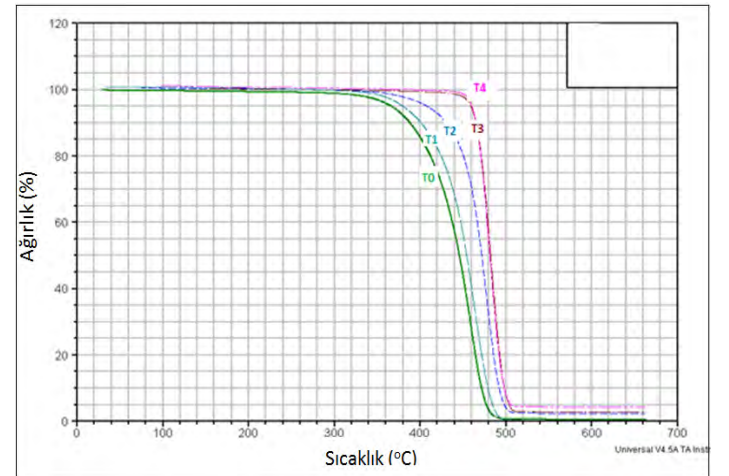
2.3.5. Mukavemet Testleri

Üretilen liflerin son kullanım alanlarını belirlemede en önemli özelliklerin başında mekanik özellikleri gelmektedir. Liflerin mekanik özellikleri Instron 5567 test cihazı kullanılarak ASTM D3822-07 standardına göre test edilmiştir. Lifler 25mm uzunluğunda kesilip test cihazının çeneleri arasına yerleştirilmiştir. Çenelere yerleştirilen numuneler 100mm.d⁻¹ hızla kopana kadar çekilmiş ve numunelerin kopma-uzama davranışları ve Young modülleri belirlenmiştir [12].

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Isıl Özellikler

PP matrisli numunelerin TGA testleri sonucunda belirlenen bozunma sıcaklıkları ve tanecik miktarları Tablo 2' de gösterilmiştir. PP matrislere eklenen TiO₂ nano-tanecikler matrisler ile aralarında ara yüzeyler oluşturarak, gönderilen ısının bir kısmını soğurarak nanoko-mozit yapıların ısıl kararlılıklarının ve bozunma sıcaklıklarının artmasına sebep olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Liflerin TGA grafikleri

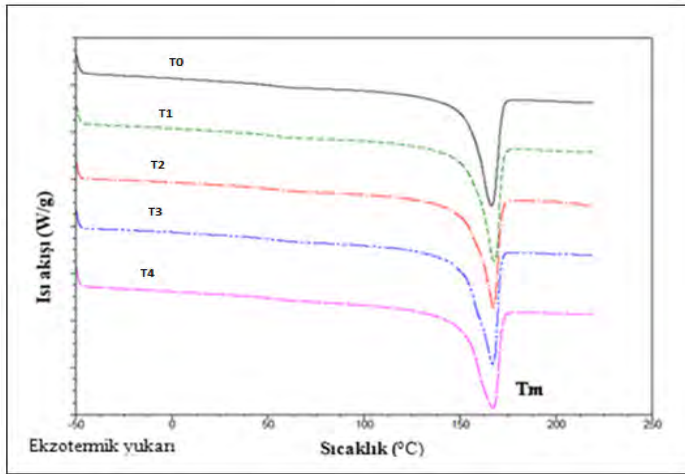
Liflerin DSC testleri ile elde edilen ısıl özellikleri ve kristalin oranları Tablo 2' de gösterilmiştir. PP matrislere

eklenen TiO_2 nanotaneçikler ısı iletimini hızlandırarak numunelerin erken ısınıp erken soğumasını sağladığından kristallenme sıcaklarında anlamlı değişimler gözlenmiştir.

Tablo 2. Liflerin TGA ve DSC sonuçları

Numune	Td ₅₀ (°C)	Td _{onset} (°C)	Taneçik (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	χ (%)
T0	436	363	0	167	109	47
T1	437	372	0,5	167	110	43
T2	454	376	1	167	112	43
T3	479	454	3	167	115	43
T4	483	460	5	166	116	43

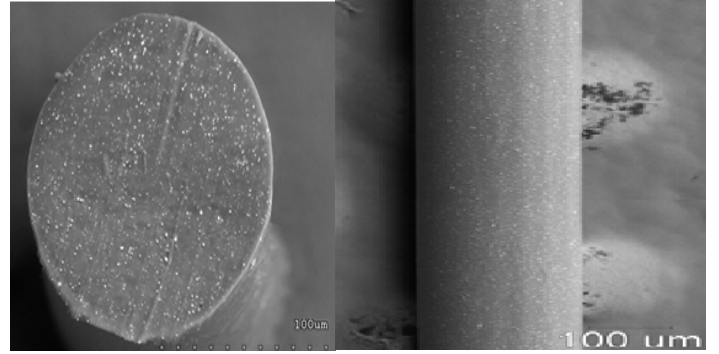
Altan ve arkadaşları bu bulgulardan farklı olarak nanotaneçiklerin PP numunelerin kristalin oranlarını düşürdüğünü ama geçiş sıcaklıklarını etkilemediğini saptamışlardır [13]. PP matrislerin kristalin oranlarının düşmesi lif üretim aşamasında PP matrislere eklenen TiO_2 nanotaneçiklerin liflerin soğuma hızını artırarak kristallenme sürelerini kısaltmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. Liflerin DSC grafikleri

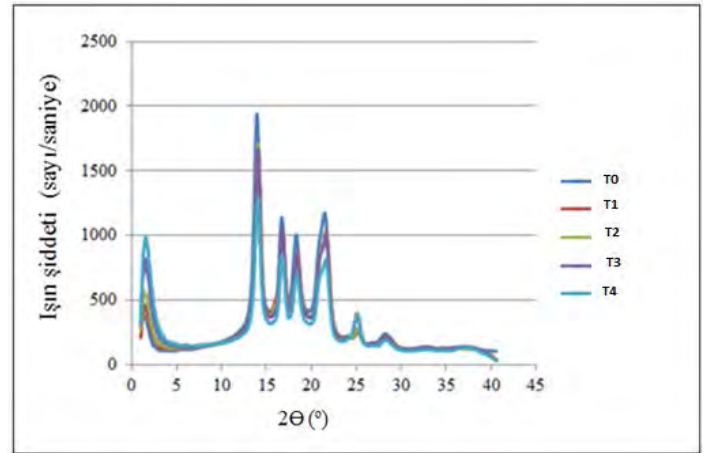
3.2. Yapısal Özellikler

TiO_2 nanotaneçiklerin liflerin yüzeyindeki ve enine kesitindeki dağılımlarını belirlemek için %5 taneçik içeren lifler SEM ile incelenmiştir. Nanokompozit liflerin Şekil 3'de görülen yüzey ve enine kesit mikrografları incelendiğinde TiO_2 'in taneçik boyutundan ($p_s < 25$ nm) dolayı topaklanma eğiliminin yüksek olduğu ve bu yüzden yapı içinde yer yer topaklanmalar oluşturmalarına rağmen nanotaneçiklerin lif içinde oldukça homojen dağıldığı gözlenmiştir.



Şekil 3. Liflerin SEM mikrografları

PP polimerlerden elde edilen lifler genellikle yarı kristalin özelliktedir ve kristalin fazları α , β ve γ olarak adlandırılan üç farklı forma sahiptir [2]. Taneçik içermeyen saf PP liflerin XRD grafikleri incelendiğinde yarı kristalin yapıda oldukları ve $2\theta = 10,00^\circ$ ile $2\theta = 30,00^\circ$ aralığında 6 belirgin pike sahip oldukları görülmektedir (Şekil 4). Bu aralıkta yansıma yapan PP polimerlerin kristalin fazlarının α formunda olduğu önceki çalışmalardan bilinmektedir [2, 13].



Şekil 4. Liflerin $2\theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri

TiO_2 nanotaneçikler eklendikten sonra PP matrislerin α kristalin formlarını korudukları ve nanotaneçiklerin kristalin yapılarından kaynaklanan yansıma piklerinin $2\theta = 25,00$ noktasında çok belirgin olmasa da gözlenebilmektedir. Xia ve arkadaşları da benzer bulgulara ulaşmışlar ve TiO_2 nanotaneçiklerin $2\theta = 25,00^\circ$ noktasında pik yaptığı tespit etmişlerdir [15].

3.3. DMA Sonuçları

PP esaslı numunelerin camsı geçiş sıcaklıklarını DSC analizleri sırasında belirlemek oldukça güç olduğundan DMA testleri ile belirlenmesi yaygın kullanılan

bir yöntemdir. Numunelerin DMA testleri ile belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 3' de verilmiştir.

Tablo 3.DMA ile belirlenen Tg değerleri

Numune	Tg(°C)
T0	20
T1	17
T2	13
T3	9
T4	3

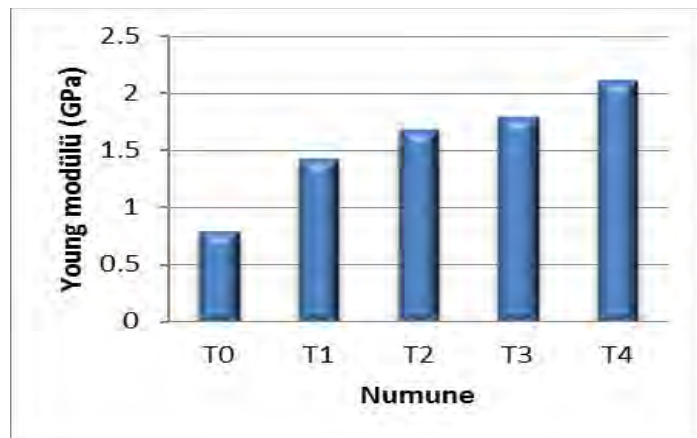
3.4. Mekanik Özellikler

PP matrisli numunelerin mekanik özellikleri Tablo 4' de özetlenmiştir. PP matrislere eklenen TiO₂ nanotanicikler liflerin kopma gerilimlerinde ve Young modüllerinde anlamlı bir artışa sebep olmuştur. Bu durum polimer matris içinde homojen dağılan TiO₂ nanotaniciklerin yüksek miktarda ara yüzeyler oluşturarak life uygulanan gerilimin yapı içinde dengeli dağılmasını sağlaması ile açıklanabilir (Şekil 5).

Tablo 4. Liflerin mekanik özellikleri

Numune	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)	Young Modülü (GPa)
T0	43,11	14,53	0,797
T1	46,37	11,51	1,433
T2	50,96	13,41	1,677
T3	53,95	10,84	1,795
T4	59,39	10,45	2,112

Benzer şekilde Esthappan ve arkadaşları TiO₂ nanotaniciklerin Polimer matrislerin mukavemetlerini artırdıklarını belirlemişlerdir [16].



Şekil 5. Liflerin Young modülleri

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- PP numuelerin ısı özellikleri incelendiğinde, PP liflerin yapısına eklenen TiO₂ nanotanicikler liflerin bozunma sıcaklıklarını yükselterek, liflerin ısı kararlılıklarını arttırdığı saptanmıştır. Ayrıca liflerin yapısına katılan nanotanicikleri ısı iletimini hızlandırarak numunelerin erken ısınıp erken soğumasını sağladığından camsı geçiş, erime ve kristallenme sıcaklarında anlamlı değişimler gözlenmiştir.
- XRD testleri sonunda PP nanokompozit liflerin yarı kristalin yapıda oldukları ve α formda kristaller içerdikleri görülmüştür.
- PP matrislere eklenen nanotanicikler PP liflerin mekanik özelliklerinde ve modül değerlerinde artış sağladığı saptanmıştır.

Bu sonuçlar ışığında PP liflere eklenen TiO₂ nanotaniciklerin liflerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu tez çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi araştırma projeleri destekleme fonu tarafından (BAP-32856) desteklenmiştir. Nanokompozit liflerin üretilmesi ve ısı özelliklerinin tespiti İsveç'teki Boras Üniversitesi Polimer Teknik Laboratuvarlar'ında diğer karakterizasyon testleri ise TÜBİTAK BİDEB-2214 burs programı ile gidilen Amerika'daki Akron Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

Yazarlar bu çalışmalar sırasında yardımlarını ve bilgi birikimlerini bizden esirgemeyen sayın Prof. Dr. Mükerrrem Çakmak ve Sayın Prof. Dr. Mikael Skrifvars'a çok teşekkür eder.

KAYNAKLAR

1. Ajayan, P.M., Schadler, L.S. ve Braun, P.V., (2003), *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley, Newyork, USA.
2. Mather, R.R., (2005), *Polyolefin Fibers, in Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin*, 235-292, Ed. McIntyre J. E., Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England.
3. Dayioğlu, H. ve Canbaz Karakaş, H., (2007), *Elyaf Bilgisi*, Teknik Fuarcılık, İstanbul.
4. Dural Erem, A., Ozcan, G.,& Skrifvars, M., (2013), *In vitro assessment of antimicrobial polypropylene/zinc oxide nanocomposite fibers*, Textile Research Journal, 83 (20), 2152-2163.

5. Erdem, N., Erdoğan Ü. H., Akşit, A., (2009), *Nano-kompozit Polipropilen Filamentlerin Üretimi ve Özellikleri*, Tekstil ve Mühendis, 15, 69, 14-24.
6. Kathirvelu, S., D'Souza, L. ve Dhurai, B., (2008), *Nanotechnology Applications in Textile*, Indian Journal of Science and Technology, 1, 5, 1-10.
7. Temirel, A. ve Palamutçu, S., (2011), *Fonksiyonel Tekstiller III: Tekstil Yüzeylerinde Fotokatalitik Etki ve Kendi Kendini Temizleme*, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 5 (2),35-50.
8. Dural Erem, A., Erem H.H., Ozcan, G., ve Skrifvars, M., (2014), *Anastase titanium dioxide loaded polyacyide membranous films: preparation, characterization, and antibacterial activity assessment*, The Journal of The Textile Institute, 106,6, 571-576.
9. Reddy, K.M., Manorama, S.V. ve Reddy, A.R., (2002), *Bandgap Studies on Anastase Titanium Dioxide Nanoparticles*, Material Chemistry and Physics, 78, 239-245.
10. Thirtha, V., Lehman, R., Nosker, T., (2005), *Glass Transition Phenomena in Melt-Processed Polystyrene /Polypropylene Blends*, Polymer Engineering and Science 45, 9, 1187-1193.
11. ASTM D7028-07e1, (2007), Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA), American Society for Testing and Materials (ASTM), USA.
12. ASTM D3822, (2007), Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers, American Society for Testing and Materials (ASTM), USA.
13. Altan, M., Yıldırım, H., Uysal, A., (2011), *Tensile Properties of Polypropylene / MetalOxide Nanocomposite*, The Online Journal of Science and Technology, 1, 1, 25-30.
14. Saujanya, C., Radhakrishnan, S., (2001), *Structure Development and Crystallization Behavior of PP/ Nanoparticulate Composite*, Polymer, 42, 16, 6723-6731.
15. Xia, H., Wang, Q., (2002), *Ultrasonic Irradiation: A Novel Approach to Prepare Conductive Polyaniline /Nanocrystalline Titanium Oxide Comosite*, Chemistry of Materials, 14, 2158-2165.
16. Esthappan, S.K., Kuttappan, S.K. ve Joseph, R., (2012), *Effect of Titanium Dioxide on the Thermal Ageing of Polypropylene*, Polymer Degradation and Stability, 97, 651-620.