

科学研究

聚醚型环氧改性 UV 水性聚氨酯的制备及表征

陈志康 马腾飞 苏嘉辉 刘晓暄*

(广东工业大学材料与能源学院, 广东省光固化先进材料工程技术研究中心, 广州 510006)

摘 要 本文旨在合成一种聚醚型环氧丙烯酸酯改性紫外光固化水性聚氨酯树脂(WPUA-EA), 并对树脂的综合性能进行一系列表征。首先以聚丙二醇二缩水甘油醚(PPGDGE)和丙烯酸(AA)作为原料, 通过环氧开环酯化法, 得到带有羟基和丙烯酸双键的环氧丙烯酸酯树脂(EA)。然后采用 $L_9(3^4)$ 型正交试验, 考察了因子 A 环氧丙烯酸酯树脂(EA)、因子 B 聚乙二醇(PEG-600)、因子 C 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、因子 D 丙烯酸羟丙酯(HPA)对 WPUA-EA 树脂基本性能的影响, 确定 EA 改性 WPUA 的原料最优配合比, 并采用 FT-IR 对其结构进行了表征。最后以 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(Irgacure 2959)作为光引发剂, 采用实时红外(real time FT-IR)对 WPUA-EA 的紫外光固化过程进行了动力学研究。结果表明: 优化原料配合比为 0.05mol EA、0.05mol PEG600、0.15mol DMPA、0.3mol HPA 条件下, 得到的 WPUA-EA 在纸张的附着力为 1 级, 黏度为 9080MPa·s, 柔韧性为 1mm。在光引发剂 2959 的用量为 4%(wt, 质量分数)。条件下效果最好, 可使 WPUA-EA 在光强为 15mW/cm² 条件下 30s 内的转化率达到 94.85%。

关键词 聚醚型环氧丙烯酸酯, 紫外光固化水性聚氨酯, 水性上光油, 正交试验

Synthesis and characterization of polyether-based epoxy modified waterborne UV-curing polyurethane

Chen Zhikang Ma Tengfei Su Jiahui Liu Xiaoxuan

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangdong Province
Engineering and Research Center of UV-curing Advanced Materials, Guangzhou 510006)

Abstract A kind of waterborne UV-curing polyurethane acrylate resin modified with epoxy acrylate (WPUA-EA) was synthesized, characterized the properties of the resin. Firstly, epoxy acrylate (EA) with acrylic double bonds and hydroxyl groups was successfully synthesized from polypropylenglycol diglycidyl ether (PPGDGE) and acrylic acid (AA) via epoxy ring-opening esterification method. Secondly the effect of factor A epoxy acrylate (EA), factor B polyethylene glycol (PEG-600), factor C 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA), factor D hydroxypropyl acrylate (HPA) on the properties of WPUA-EA was investigated by $L_9(3^4)$ orthogonal experiment in order to determine the optimum proportion. The structure of WPUA-EA was characterized by FT-IR. Finally the UV light curing process of WPUA-EA was studied by real time FT-IR with 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyl ethoxy)-2-methyl phenyl acetone (Irgacure 2959) as the initiator. The results showed that the optimized ratio of raw materials was 0.05mol EA, 0.05mol PEG600, 0.15mol DMPA, 0.3mol HPA and the adhesion of WPUA-EA in paper was 1 level, its viscosity was 9080mPa·s and its flexibility was 1mm. When the amount of photoinitiator 2959 was 4wt%, the conversion rate of WPUA-EA was up to 94.85% within 30s under 15mW/cm² light intensity.

Key words polyether-based epoxy acrylate, waterborne UV-curing polyurethane acrylate resin, water based glaze oil, orthogonal experiment

光油又称罩光油或磨光油, 是印刷品表面装饰中使用的一种具有装饰性和保护性的涂料, 主要用于印刷后的精加工和包装材料。其经过涂布、流平

和固化等工艺过程, 在纸张表面能形成薄而均匀的透明光亮层, 可以提高纸张的表面光泽度、平滑度、耐污、耐磨和耐水等性能, 使纸张的实用性能大大提

基金项目: 高性能光固化真空镀膜材料的研发及产业化(重点)(2015B090925008)

作者简介: 陈志康(1992-), 男, 硕士, 主要从事光固化涂料的研究。

联系人: 刘晓暄(1958-), 男, 博士, 教授, 主要从事高分子光化学及光固化技术应用研究。

高。市场上的光油应用最多的是水性上光油,因其具备非常好的环保性能。其中紫外光固化成型的水性上光油,具有固化时间短、光泽度高和成本低廉等优点,所以紫外光固化水性上光油具有很好的发展前景^[1-2]。张恒等^[3]采用马来酸酐改性双酚 A 型环氧丙烯酸酯,引入亲水基团,制备紫外光固化水性上光油,考察了固含量对光油光泽度、流平性及黏度的影响,使用性能已比较接近溶剂型光油。赵景菊等^[4]以丙烯酸酯类为主要单体,以甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯为聚合单体,进行乳液聚合,制备上光涂料,在软硬单体配合比为 1:0.70~0.85、乳化剂用量为 2.4%、引发剂用量为 0.25%、聚合温度为 80℃、单体滴加时间 1.5~2.5h、保温时间 30~40min 条件下,乳液及光油的各项性能达到最佳,相当于在售的美国庄臣公司水性光油 72[#] 和 73[#]。湖南大学的黄怡^[5]在丙烯酸酯改性的基础上,采用聚氨酯(UV)链端结构的可调控性,合成了 UV 固化水性 UV-丙烯酸酯乳液,再通过添加适宜的光引发剂、活性稀释剂和其他助剂等配成 UV 固化水性上光油,其成膜性能接近或超过普通 UV 上光油的标准。广东工业大学的苏嘉辉等^[6]在合成多官能度水性 UV-丙烯酸酯(UV-WPUA),并讨论了不同官能度对 UV-WPUA 树脂的光固化性能的影响,研究发现其随着官能度的提高,吸水率逐渐降低,而光泽度逐步提高。

改性 UV 的环氧树脂大部分是采用双酚 A 型环氧树脂来改性的^[7-13],但是双酚 A 型环氧树脂的黏度大,其固化膜的柔性不好,脆性高,而且耐老化性和耐黄变性能差,而聚醚型环氧树脂具有良好的柔韧性和耐低温性能,且黏度低,与树脂相容性好的优点。因此,引入改性的聚醚型环氧树脂能提高 UV 的柔韧性、反应活性、耐黄变性和耐化学品性。

本研究旨在合成一种聚醚型环氧丙烯酸酯改性紫外光固化聚氨酯水性树脂(WPUA-EA),并利用其强附着力、高光泽度及优异的柔韧性等性能,将其应用在纸张上光油领域。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚丙二醇二缩水甘油醚(PPGDGE,工业级),上海贝和化工公司;丙烯酸(AA)、盐酸、丙酮、乙醇、氢氧化钾、酚酞、二正丁胺、甲苯、异丙醇,均为分析纯,天津大茂化学试剂厂;对羟基苯甲醚(MEHQ)、N,N-二甲基苄胺(TBAB)、二月桂酸二

丁基锡(DBTDL)、丙烯酸羟丙酯(HPA)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(HTEMPO),均为分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,工业级),德国 Bayer 公司;聚乙二醇 600(PEG-600,工业级),美国 Dow 公司;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA,工业级),美国 GEO 公司;光引发剂 2959(工业级),德国巴斯夫公司;去离子水,实验室自制。

电热恒温鼓风干燥箱(GZX-GFC·101-1-BS 型),上海博泰实验仪器有限公司;紫外光固化机(RX300-1 型),东莞市尔谷光电科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(Magna360 型),美国 Nicolet 公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;漆膜附着力测试仪(FZ-II 型),上海现代环境技术有限公司;高压汞灯(UV-A 型),北京师范大学光电仪器厂。

1.2 样品的制备

1.2.1 聚醚型环氧丙烯酸酯(EA)的合成

称取 PPGDGE 倒入装有冷凝管、温度计和机械搅拌的四口烧瓶中,在 60℃ 搅拌条件下,称取溶解有催化剂 TBAB 和阻聚剂 MEHQ 的 AA 滴加到烧瓶中(环氧基团用量:丙烯酸用量的质量配合比为 1:1),0.5h 滴加完毕。滴加完成后缓慢升温至 105℃,跟踪反应体系的酸值,直至反应达到终点(反应体系酸值低于 5mg/g),出料,即制得 EA。

1.2.2 WPUA-EA 最佳合成条件的正交试验设计

为了探究 WPUA-EA 最佳合成条件,对 EA、PEG-600、DMPA 和 HPA 的用量进行研究,设计了正交试验的 4 因素 3 水平的正交表 $L_9(3^4)$ 。WPUA-EA 预聚物正交试验的因素与水平见表 1。

表 1 WPUA-EA 预聚物正交试验的因素与水平表

水平	因素			
	A	B	C	D
	EA 用量/ mol	PEG-600 用量/ mol	DMPA 用量/ mol	HPA 用量/ mol
1	0.10	0.10	0.05	0.1
2	0.05	0.15	0.10	0.2
3	0.15	0.05	0.15	0.3

1.2.3 WPUA-EA 的合成

在氮气保护下,称取计量的 IPDI 置于装有机机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的四口烧瓶中,在 60℃ 温度范围内滴加 PEG-600 以及溶有 HTEMPO 的 EA 与催化剂(DBTDL),缓慢升高温度至

70℃反应。跟踪反应过程—NCO 基团含量。在反应体系—NCO 含量降低到理论值后,降温至 55℃,加入 DMPA,升高温度至 70℃反应,跟踪—NCO 基团含量,反应过程中通过加入少量丙酮以控制反应体系的黏度,得到含羧基的聚氨酯预聚体;降温至 40℃,边搅拌边往上述预聚体中滴加溶有 HTEMPO 的丙烯酸羟丙酯 HPA,在 1h 内滴加完。滴加完后升温至 60℃,反应 2h 后加入无水乙醇封端反应 0.5h,得到环氧丙烯酸改性水性聚氨酯预聚体;降温至 45℃以下,往上述预聚物中加入三乙胺和去离子水进行成盐乳化,高速搅拌反应 1h,即制得 WPUA-EA, pH 控制在 7.0 左右。

1.2.4 WPUA-EA 光固化涂层的制备

称取 WPUA-EA、光引发剂 1173 和水混合,将树脂固含量稀释至 45%,待混合液体内部气泡完全消除,采用 XB 线棒涂布器涂布在卡纸印刷品以及充分打磨的马口铁表面,涂膜厚度为 20μm,采用电热恒温鼓风干燥箱(GZX-GFC·101-1-BS 型,上海博泰实验仪器有限公司)40℃烘干 10min,再升至 70℃烘干 10min。然后采用紫外光固化机(RX300-1 型,东莞市尔谷光电科技有限公司)上固化,固化能量为 61mJ/cm²,即制得 WPUA-EA 光固化涂层。

1.3 样品的测试

1.3.1 FT-IR 测试

按照 Decker 等^[14]的方法,采用傅里叶变换红外光谱仪(Magna360 型,美国 Nicolet 公司)对样品进行测试,溴化钾片涂膜法制样品,测试范围:4000~400cm⁻¹,扫描次数 32 次,分辨率 4cm⁻¹

1.3.2 树脂凝胶率测试

将混合了光引发剂的树脂固化,制成 15cm×15cm×1mm 的薄膜,记录下固化后的树脂的质量(W_0),采用丙酮萃取 48h,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)45℃真空干燥 8h,记下萃取后的漆膜质量(W_1)。按照式(1)计算树脂凝胶率。

$$\text{凝胶率} = \frac{W_0}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中,凝胶率,%; W_0 为固化后的树脂的质量,g; W_1 为萃取后的漆膜质量,g。

1.3.3 固化涂膜的性能测试

分别按照 GB/T9754—2007、GB/T 9286—1998、GB/T 1731—1993 等标准,采用漆膜附着力测试仪(FZ-II 型,上海现代环境技术有限公司)对固化涂膜的光泽度、附着力和柔韧性等进行测试。

1.3.4 WPUA-EA 的光固化动力学测试

采用实时红外光谱的技术来考察 WPUA-EA 在光强为 15mW/cm² 条件下,活性双键在 30s 内的转化率(C_{30})、最高反应速率($R_{\max}$)和达到时的时间点($T_{\max}$)、达到($A_{c_{\max}}$)时的时间点($T_{A-\max}$)和诱导时间(T_{inh}),来探讨光引发剂 2959 对树脂的光固化动力学的影响。

2 结果与讨论

2.1 EA 的 FT-IR 分析

EA 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,在 908cm⁻¹处的环氧基团特征吸收峰明显减弱,在 3467cm⁻¹的环氧开环后的羟基峰明显增强,说明 PPGDGE 的环氧基团已经参与了反应,在 810cm⁻¹处的丙烯酸酯双键特征吸收峰以及在 1727cm⁻¹处的丙烯酸酯羰基特征吸收峰出现,说明 AA 成功接上 PPGDGE,此外在 1107cm⁻¹处醚键的特征吸收峰依然存在。因此,可以断定,聚醚型环氧丙烯酸酯已制备成功。

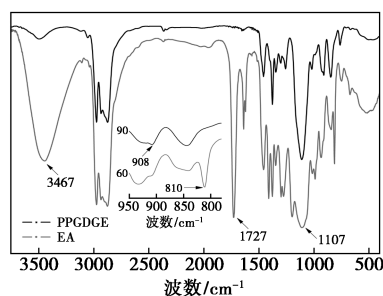


图1 EA 的 FT-IR 谱图

2.2 WPUA-EA 的 FT-IR 分析

WPUA-EA 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,在 2260cm⁻¹处的异氰酸根的特征峰消失,表明 IPDI 的异氰酸根完全反应,在 810cm⁻¹处出现丙烯酸酯碳碳双键的红外特征吸收峰,在 1114cm⁻¹处出现 EA、PEG-600 中醚键的红外特征吸收峰,在 1721cm⁻¹处出现氨基甲酸酯中羰基的红外吸收峰,而在 3341cm⁻¹处的是氨基甲酸酯中 N—H 的伸缩振动峰,表明成功合成 WPUA-EA。

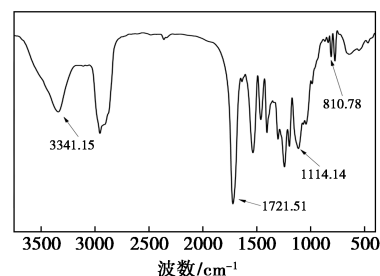


图2 WPUA-EA 的 FT-IR 谱图

2.3 WPUA-EA 的正交试验结果和分析

WPUA-EA 的正交试验数据见表 2。从表 2 可知,在众多性能中,由于各组样品的固含量、柔韧性变化不大,另外凝胶率对于光油性能表征的重要性相对较低。因此,课题组选择黏度(V)、附着力(H)和光泽度(W)作为我们主要讨论的性能。

表 2 WPUA-EA 的正交试验数据

编号	代号	固含量/%	黏度/(MPa·s)	柔韧性/mm	附着力(纸张)	光泽度(60度)	凝胶率/%
a	A ₁ B ₁ C ₁ D ₁	79.8	83100	1	3	84.2	80.54
b	A ₁ B ₂ C ₂ D ₂	79.2	60700	1	3	84.8	82.78
c	A ₁ B ₃ C ₃ D ₃	79.9	5400	1	3	85.8	85.41
d	A ₂ B ₁ C ₂ D ₃	79.4	15700	1	3	85.6	84.68
e	A ₂ B ₂ C ₃ D ₃	79.9	52700	1	1	84.6	83.21
f	A ₂ B ₃ C ₁ D ₂	79.4	12000	1	3	85.5	82.94
g	A ₃ B ₁ C ₃ D ₂	79.1	54500	1	3	85.0	82.81
h	A ₃ B ₂ C ₁ D ₃	79.6	8380	1	3	84.8	84.73
i	A ₃ B ₃ C ₂ D ₂	79.4	147000	1	3	84.4	84.58

正交试验结果打分标准见表 3。按照表 3 的打分标准,对不同合成配合比制备的样品进行评定,并按照式(2)进行总分计算,之后采用式(3)、式(4)计

表 3 正交试验结果打分标准

光泽度(V)		黏度(H)		附着力(W)	
测试结果	分数	测试结果	分数	测试结果	分数
84.0	0	<10000	10	0	10
84.1	0.5	10001~20000	9	1	8
84.2	1.0	20001~30000	8	2	6
84.3	1.5	30001~40000	7	3	4
84.4	2.0	40001~50000	6	4	2
84.5	2.5	50001~60000	5	5	0
84.6	3.0	60001~70000	4	—	—
84.7	3.5	70001~80000	3	—	—
84.8	4.0	80001~90000	2	—	—
84.9	4.5	90001~100000	1	—	—
85.0	5.0	>100000	0	—	—
85.1	5.5	—	—	—	—
85.2	6.0	—	—	—	—
85.3	6.5	—	—	—	—
85.4	7.0	—	—	—	—
85.5	7.5	—	—	—	—
85.6	8.0	—	—	—	—
85.7	8.5	—	—	—	—
85.8	9.0	—	—	—	—
85.9	9.5	—	—	—	—
86.0	10.0	—	—	—	—

算各因子影响分数高低的平均值($\overline{X_{j-i}}$),以及各因子影响分数的极差(R_j),从而确定最优合成的配合比。

$$S_k = W_k \times 0.5 + H_k \times 0.3 + V_k \times 0.2 \quad (2)$$

式中, S 为某组实验的最后得分; k 为实验编号; W_k 为 k 组实验光泽度部分的得分; H_k 为 k 组实验附着力部分的得分; V_k 为 k 组实验黏度部分的得分。

$$\overline{X_{j-i}} = \frac{\sum S_{j-i}}{3} \quad (3)$$

式中, $\overline{X_{j-i}}$ 为 j 因子 i 水平影响得分的平均效果, S_{j-i} 为包含 j 因子 i 水平的实验的总分。

$$R_j = \max \overline{X_{j-i}} - \min \overline{X_{j-i}} \quad (4)$$

式中, R_j 为 j 因子影响实验总分的极差。

通过式(2)、式(3)、式(4)的计算,结果见表 4。从表 4 可知,各因素的极差表示本因素决定实验所得分数的重要程度,以上结果中, $R_D > R_A > R_C > R_B$,表示因子 D 是影响总分数的最主要因素,因子 A 次之,而因子 B 对分数的影响最小; $X_{A-2} > X_{A-1} > X_{A-3}$ 表示随着因子 A 量的增加,样品所得分数呈先上升后下降的变化,同理可判断出样品分数随其他 3 个因素的变化趋势,经过对表 4 的分析得出优化的合成配方为 A₂B₃C₃D₃。

表 4 正交试验直观分析表

实验编号	A	B	C	D	总分
a	1	1	1	1	2.10
b	1	2	2	2	4.00
c	1	3	3	3	7.70
d	2	1	2	3	7.00
e	2	2	3	1	4.90
f	2	3	1	2	6.75
g	3	1	3	2	4.70
h	3	2	1	3	5.20
i	3	3	2	1	2.20
$\overline{X_{j-1}}(j=A,B,C,D)$	4.600	4.600	4.683	3.067	—
$\overline{X_{j-2}}(j=A,B,C,D)$	6.217	4.700	4.400	5.150	—
$\overline{X_{j-3}}(j=A,B,C,D)$	4.033	5.550	5.767	6.633	—
$R_j(j=A,B,C,D)$	2.184	0.950	1.367	3.566	—

采用 A₂B₃C₃D₃ 作为优化的配方合成 WPUA-EA 树脂,优化配方产品的性能见表 5。从表 5 可知,优化配方制得产品的黏度达到 9080MPa·s,柔韧性达到 1mm,光泽度达到 86.7,凝胶率达到 87.57%,具有较好的性能。

表 5 优化配方产品的性能

代号	A ₂ B ₃ C ₃ D ₃	代号	A ₂ B ₃ C ₃ D ₃
固含量/%	78.6	附着力	1
黏度/(MPa·s)	9080	光泽度	86.7
柔韧性/mm	1	凝胶率/%	87.57

2.4 WPUA-EA 树脂光固化行为研究

在光强为 15mW/cm² 条件下,光引发剂 2959 不同用量样品的双键转化率曲线和速率曲线见图 3。光引发剂 2959 不同用量样品的光固化动力学参数见表 6。从图 3 和表 6 可知,随着光引发剂 2959 用量的增加,C₃₀、R_{max} 也会随着增加,但光引发剂 2959 用量为 4.0% (wt, 质量分数,下同)、5.0% 条件下,C₃₀ 增长缓慢,且 R_{max} 出现了下降,这是因为过量的引发剂发生了诱导分解和笼蔽效应而发生猝灭,降低了光引发剂的引发效率,这可以从两组实验的光引发剂诱导期并没有随着光引发剂 2959 用量的增加而缩短,因此综合考虑成本和性能,在光强为 15mW/cm²,光引发剂 2959 用量为 4.0% 条件下效果最好,可使 WPUA-EA 在高压汞灯照射条件下 30s 内的转化率达到 94.85%。

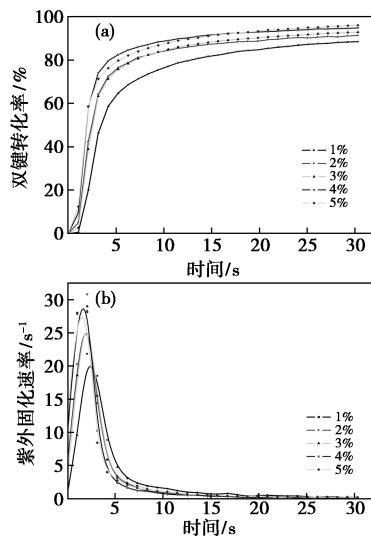


图 3 光引发剂 2959 不同用量样品的双键转化率曲线和速率曲线

表 6 光引发剂 2959 不同用量样品的光固化动力学参数

2959 用量/ %	C ₃₀ / %	R _{max} / s ⁻¹	T _{max} / s	T _{A-max} / s	T _{A-max} / s
1.0	88.52	21.86	2.09	1.05	1.19
2.0	91.29	28.34	2.09	0	0.60
3.0	92.85	29.00	2.09	0	0.75
4.0	94.85	30.84	2.09	0	0.75
5.0	96.05	28.17	2.09	0	0.75

3 结论

通过对引入改性的聚醚型环氧树脂成功制得的 WPUA-EA,并采用正交试验,优化了 WPUA 的原料投料方案,其为在加入 0.05mol EA,0.05mol PEG600,0.15mol DMPA,0.3mol HPA 条件下,以优化配合比合成的树脂,相比多官能度 WPUA 对纸张的附着力提高到了 1 级,黏度在同等固含量条件下,降到了 9080MPa·s,并保持了良好的柔韧性,达到了 1mm,综合考虑成本和性能,在光引发剂 2959 的用量为 4.0% 条件下,可使 WPUA-EA 在高压汞灯照射条件下 30s 内的转化率达到 94.85%。

参考文献

- [1] 唐楷.环保型印刷光油的技术研究进展[J].化工科技市场,2008,31(6):17-19.
- [2] 高运福,辛秀兰,肖阳.环保型水性上光油的研制及研究进展[J].包装工程,2005,25(5):109-111.
- [3] 张恒,杨卓如.UV 固化纸张水性上光油的研究[J].合成材料老化与应用,2006,35(3):35-36.
- [4] 赵景菊,曲丽雯,张晓东.环保型水性上光油的制备及性能[J].武汉工程职业技术学院学报,2009,21(2):9-12.
- [5] 黄怡.紫外光固化聚氨酯-丙烯酸酯水性上光油的研究[D].长沙:湖南大学,2012.
- [6] 苏嘉辉,黄伟,杨雪娇,等.多官能度聚氨酯丙烯酸酯水性 UV 树脂的合成与性能表征[J].高分子材料科学与工程,2015,31(1):13-18.
- [7] 邓朝霞.扩链剂对环氧聚氨酯复合乳液性能的影响[J].化工新型材料,2012,40(12):104-106.
- [8] 王焕,徐恒志,张威,等.环氧改性混合聚醚型水性聚氨酯的合成及性能研究[J].中国皮革,2011,40(19):22-26.
- [9] 台立民,姜胜男,周华利.聚氨酯对环氧树脂涂料力学性能和微观结构的影响[J].化工新型材料,2011,39(10):97-99.
- [10] 许戈文,熊潜生,王彤,等.水性环氧改性聚氨酯涂料的研制[J].涂料工业,1998(11):30-32.
- [11] 张洪文,朱静,姜彦,等.聚醚型聚氨酯/环氧树脂互穿网络聚合物的结构与性能研究[J].化工新型材料,2012,40(11):91-93.
- [12] Zhan B,Li Q S,Hong W,et al.Preparation and properties of epoxy resin modified waterborne polyurethane[J].Applied Mechanics & Materials,2013,320:607-610.
- [13] Li W Y,Cao Y M,Zhou X Q.Study on uv curable waterborne polyurethane modified by epoxy resin[J].Applied Mechanics & Materials,2012,249-250:842-848.
- [14] Decker C.Kinetic study and new applications of uv radiation curing[J].Macromolecular Rapid Communications,2002,23(18):1067-1093.

收稿日期:2018-01-29

修稿日期:2019-04-30