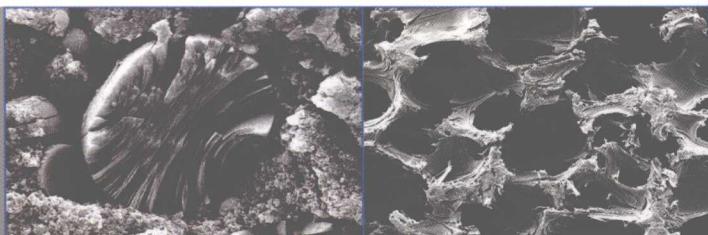




“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

碳质中间相理论与应用

王成扬 著



科学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

碳质中间相理论与应用

王成扬 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是著者及其研究团队三十多年来在碳质中间相理论与应用研究方面部分工作的总结。主要内容包括：稠环芳烃的液相炭化理论、碳质中间相的形成机理、中间相沥青基炭材料的可控制备等。书中从稠环芳烃液相炭化的物理化学角度系统阐述了均相成核和非均相成核碳质中间相的形成和形态发展规律，提出了碳质中间相形成和形态发展的“颗粒基本单元构筑”理论，完善了沿用已久的由国外学者提出的传统理论对中间相结构形成过程的解释。

本书可供从事炭素材料研究、制造与应用工作的科学技术人员参考，也可作为高等院校相关专业本科生、研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

碳质中间相理论与应用/王成扬著. —北京:科学出版社,2015
(“十二五”国家重点图书出版规划项目:材料科学技术著作丛书)
ISBN 978-7-03-045750-9

I. ①碳… II. ①王… III. ①碳-材料科学 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 225207 号

责任编辑:杨向萍 裴 育 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

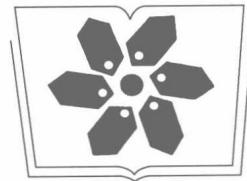
2015 年 10 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 10 月第一次印刷 印张:28 3/4

字数:556 000

定价:168.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



中国科学院科学出版基金资助出版

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾问 师昌绪 严东生 李恒德 柯俊
颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪

主编 黄伯云

编委 (按姓氏笔画排序)

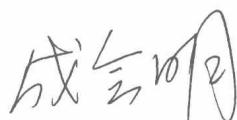
干 勇	才鸿年	王占国	卢 柯
白春礼	朱道本	江东亮	李元元
李光宪	张 泽	陈立泉	欧阳世翕
范守善	罗宏杰	周 玉	周 廉
施尔畏	徐 坚	高瑞平	屠海令
韩雅芳	黎懋明	戴国强	魏炳波

序 言

随着时代的发展,新材料对人类社会的进步起着越来越重要的作用。20世纪中叶以来,碳科学领域不断出现重大发现和突破。1985年富勒烯的发现使“在自然界中碳只以石墨和金刚石这两种形态存在”的传统认识发生了改变,1991年又引导了世界范围内对碳纳米管的研究和开发,使之成为最重要的纳米材料之一。1996年瑞典诺贝尔委员会将该年度化学奖授予了发现富勒烯的英国和美国的三位科学家,2010年度的诺贝尔物理学奖又授予了发现石墨烯的两位英国科学家,而石墨烯的发现再次推动了碳科学领域的快速发展。

碳质中间相是20世纪60年代由澳大利亚科学家发现的一种重要炭材料前驱体。碳质中间相虽然不像碳纳米管、石墨烯那样引人注目,但由此而得的中间相炭材料,如中间相沥青炭纤维、中间相炭微球、针状焦等,已经在工业界获得了广泛应用,具有不可取代的地位。同时,上述新材料的性能和技术水平一直在不断提高,碳质中间相的基础研究也在不断深化。天津大学王成扬教授及其研究团队自20世纪80年代起一直对碳质中间相的形成机理和中间相炭材料的制备方法进行系统研究,尤其是提出了碳质中间相的“颗粒基本单元构筑”新理论,并开展了系统的实践验证。该书就是在王成扬教授多年研究与开发碳质中间相所取得的一系列成果的基础上撰写而成的。

该书系统讨论了稠环芳烃化学、碳质中间相形成机理及其各种中间相炭材料的结构和性能等一系列基础科学和应用技术问题。全书体现了理论联系实际的写作风格,注重对材料结构的深度剖析,有助于从事炭材料研究、生产和应用的科技工作者、生产技术人员和相关专业的本科生、研究生认识和了解碳质中间相形成的本质过程,掌握各类中间相炭材料制备和生产时对原料组成和结构的要求以及各种内在和外在因素对材料结构和性能的影响。该书将对碳质中间相及其炭材料的研究、生产和应用提供重要的基础数据和理论指导,是炭材料领域一本难得的专业性书籍和具有参考价值的工具书。



2015年4月

前　　言

碳元素作为与人类最密切相关、最重要的元素之一,一直是各国学者研究的重点。随着科学技术的日益发展,炭材料以其优良的耐热性能、高导热系数、良好的化学惰性、高电导率等优点,在航空航天、能源、环保、医疗、电子、化工、机械、冶金等诸多领域越来越显现出广阔的应用前景。

碳质中间相是 20 世纪中叶澳大利亚学者在研究煤炭热解时发现的新型液晶相物质。“中间相转化”现象的出现引起各国学者的高度关注,成为近几十年人造石墨和新型炭材料领域的科学前沿和研究热点问题之一,并由此带来了炭材料工业领域的较大发展,产生了包括针状焦、中间相沥青炭纤维、中间相炭微球、中间相泡沫炭、高导热石墨等一批性能优异的新产品和相关技术,推动了电炉炼钢、高性能复合材料、锂离子电池等应用领域的技术进步。

碳质中间相是一类重要的炭材料前驱体,其结构和后处理条件决定了所形成的中间相炭材料的内部结构。而中间相炭材料的结构则联系着它几乎所有的性质,是影响其具体性能和最终应用的关键因素之一。因此,控制碳质中间相的形成及其向炭材料转化过程中的结构发展具有十分重要的理论和现实意义。

基于著者及其研究团队从事炭材料科学研究三十多年来在国家 863 计划项目、国家自然科学基金项目、天津市自然科学基金重点项目、天津市应用基础及前沿技术研究计划重点项目、天津市重点科技攻关项目、天津市科技支撑计划重点项目以及与中国石化和中国海油的合作项目等研究课题取得的科研成果,本书从稠环芳烃液相炭化的物理化学角度系统阐述均相成核和非均相成核碳质中间相的形成和形态发展规律,提出碳质中间相形成和形态发展的“颗粒基本单元构筑”理论。这一理论融合了胶体化学的基础理论,能够更好地解释由缩聚多环芳烃形成中间相的机理及其形变过程。

利用碳质中间相“颗粒基本单元构筑”理论可以预测典型结构和复杂结构中间相球体的形成、固体颗粒在碳质中间相形成过程中的成核和构筑作用,以及最终形成的中间相炭微球的结构。通过实验室研究和已经开展的产业化应用,证明碳质中间相“颗粒基本单元构筑”理论对可控制备高质量和高性能的碳质中间相产品,如中间相炭微球、中间相沥青炭纤维、中间相泡沫炭、针状焦等,具有重要的指导作用。

著者及其研究团队在碳质中间相理论与应用方面取得了大量的研究成果,由此完成了多篇博士及硕士学位论文,并发表了一系列相关研究论文,同时也水到渠

成、顺理成章地形成了本书。本书就是这些研究工作的部分总结。

本书主要内容包括：稠环芳烃的液相炭化理论、碳质中间相的形成机理、中间相沥青炭材料的可控制备等。书中提出的碳质中间相形成和形态发展的“颗粒基本单元构筑”理论，完善了沿用已久的由国外学者提出传统理论对中间相结构形成过程的解释，旨在为推动碳质中间相应用领域的进一步发展起到积极的作用。

中国科学院山西煤炭化学研究所钱树安研究员、王茂章研究员有关烃类液相炭化过程的物理化学和有机化合物的液相炭化化学的相关论文给本书撰写提供了重要的参考依据，在此对两位炭材料研究前辈表示深深的敬意。

感谢天津大学化工学院及郭崇涛教授、郑嘉明副教授、陈明鸣副教授、李明高级工程师、李同起博士、刘秀军博士、李明伟博士、吴贤贤硕士、王妹先博士和研究团队的全体成员对书中研究工作所作贡献和大力支持！

中国科学院院士成会明研究员对本书的研究工作给予了长期指导和大力支持，并在百忙之中为本书作序，在此表示深深的谢意！

本书的出版得到了中国科学院科学出版基金的资助和科学出版社的大力支持，并列入“十二五”国家重点图书出版规划项目，在此一并表示衷心的感谢！

由于著者水平有限，书中难免存在不足之处，恳请读者批评指正！

王成扬

2014年12月

目 录

序言

前言

第1章 绪论	1
1.1 碳质中间相的定义	1
1.2 原料	2
1.2.1 沥青	2
1.2.2 重质油	16
1.2.3 焦油	19
1.3 热解反应	28
1.3.1 脂环芳烃的化学结构本性	29
1.3.2 脂环芳烃的中温液相热解	41
1.4 中间相现象	56
1.4.1 中间相现象的发现	56
1.4.2 中间相现象的分类	57
1.4.3 中间相现象的本性	64
1.5 中间相的科学意义和应用领域	67
1.5.1 碳质中间相的特殊性	67
1.5.2 碳质中间相的研究方向	68
1.5.3 碳质中间相的研究历程	68
1.5.4 碳质中间相的结构与其产品性能的关联	69
1.5.5 碳质中间相的应用领域	69
参考文献	73
第2章 碳质中间相生成理论	81
2.1 中间相炭微球	81
2.1.1 中间相炭微球的研究发展	81
2.1.2 中间相炭微球的制备方法	82
2.1.3 影响中间相炭微球形成的因素	85
2.1.4 中间相炭微球结构的表征方法	94
2.1.5 中间相炭微球的形成过程	102
2.1.6 添加剂对中间相炭微球形成过程的影响	115

2.1.7 中间相炭微球形成过程中的超细碳质颗粒	160
2.2 体形碳质中间相(中间相沥青)	167
2.2.1 体形中间相的研究现状	167
2.2.2 体形中间相组织的分类	167
2.2.3 体形中间相的结构特征	169
2.2.4 不同后处理方式体形中间相沥青的结构特征	172
2.2.5 中间相沥青基炭材料的结构调控	185
2.3 碳质中间相形成理论	188
2.3.1 碳质中间相分子的结构特征	189
2.3.2 碳质中间相微球的结构特征	190
2.3.3 碳质中间相的形成机理	192
2.4 “颗粒基本单元构筑”理论的应用	201
2.4.1 碳质中间相形成和发展的预测	201
2.4.2 原料沥青中喹啉不溶物对中间相形成和发展作用的解释	208
2.4.3 中间相炭微球表面颗粒或粒状突起的解释	208
2.4.4 碳质中间相基超高比表面积活性炭的可控制备	209
2.4.5 中间相炭材料多元化储锂模型的构建	210
参考文献	211
第3章 中间相沥青炭纤维	222
3.1 炭纤维发展概况	222
3.2 可纺中间相沥青	224
3.2.1 中间相沥青的几种典型制备方法	224
3.2.2 可纺中间相沥青制备的基本过程	230
3.2.3 可纺中间相沥青的有效制备途径	232
3.2.4 可纺中间相沥青的制备及其性能表征	232
3.3 中间相沥青的熔融纺丝	239
3.3.1 熔融纺丝工艺	239
3.3.2 纺丝工艺参数的选取	248
3.3.3 喷丝板的设计	252
3.3.4 中间相沥青纤维的纺制及其表征	256
3.4 中间相沥青纤维的后处理	271
3.4.1 不熔化处理	271
3.4.2 炭化处理	277
3.4.3 纤维微观结构与力学性能的表征	280
3.4.4 不熔化条件对中间相沥青炭纤维力学性能的影响	281

3.5 异形中间相沥青纤维的后处理和所获炭纤维的力学性能	285
3.5.1 异形中间相沥青纤维的不熔化和炭化	285
3.5.2 异形中间相沥青纤维的力学性能	285
3.6 影响异形中间相沥青炭纤维力学性能的因素	286
3.6.1 异形中间相沥青纤维的特征尺寸	286
3.6.2 异形中间相沥青纤维的分子取向度	288
3.6.3 异形中间相沥青炭纤维的微观结构	288
3.6.4 中间相沥青中空炭纤维的力学性能分析	293
参考文献.....	295
第4章 中间相炭微球.....	302
4.1 中间相炭微球的生长	302
4.1.1 原料选择	302
4.1.2 生长工艺	303
4.2 中间相炭微球的分离	305
4.2.1 溶剂分离法	305
4.2.2 离心分离法	305
4.2.3 热过滤分离法	306
4.2.4 超临界热萃取法	306
4.2.5 溶剂-离心联合分离法	307
4.3 中间相炭微球的炭化和石墨化	307
4.4 工业中间相炭微球的结构特征	308
4.4.1 中低温炭化中间相炭微球的结构特征	308
4.4.2 石墨化中间相炭微球的结构特征	333
4.5 中间相炭微球结构特征的调控	339
4.5.1 影响中间相炭微球结构特征的因素	339
4.5.2 中间相炭微球结构特征的调控手段	341
参考文献.....	341
第5章 中间相沥青基泡沫炭.....	346
5.1 中间相沥青基泡沫炭的研究进展	346
5.2 中间相沥青基泡沫炭的制备	348
5.2.1 发泡用中间相沥青	348
5.2.2 中间相沥青基泡沫炭生料的制备	350
5.2.3 中间相沥青基泡沫炭生料的炭化与石墨化	355
5.3 中间相沥青基泡沫炭的表征	357
5.3.1 孔泡形貌与结构	357

5.3.2 密度和孔隙率	357
5.4 中间相沥青基泡沫炭的性质	358
5.4.1 中间相沥青性能对泡沫炭性能的影响	358
5.4.2 发泡压力对中间相沥青基泡沫炭性能的影响	370
5.4.3 发泡温度对中间相沥青基泡沫炭性能的影响	375
5.5 限定尺寸法制备中间相沥青基泡沫炭	377
5.5.1 限定尺寸发泡法	377
5.5.2 限定尺寸法制备中间相沥青基泡沫炭的工艺	378
5.5.3 不同处理阶段限定尺寸法中间相沥青基泡沫体的形貌	379
5.5.4 限定尺寸法中间相沥青基泡沫炭的孔泡结构特征	382
5.6 中间相沥青基泡沫炭微裂纹的控制	384
5.6.1 泡沫炭微裂纹的结构及其形成机制	384
5.6.2 泡沫炭微裂纹的控制	386
5.7 中间相沥青基泡沫炭孔泡的生长过程	397
5.7.1 中间相沥青孔泡的初生点及其发育生长	398
5.7.2 中间相沥青孔泡的生长方向与孔泡的形貌	399
5.7.3 中间相沥青的自发泡历程及其生长机理	401
参考文献	403
第6章 针状焦	408
6.1 针状焦的发展历程	408
6.2 针状焦制备的理论基础	410
6.2.1 中间相成焦理论	411
6.2.2 气流拉焦工艺	411
6.2.3 针状焦组织形态	411
6.3 针状焦的原料与种类	413
6.3.1 针状焦的原料及要求	413
6.3.2 针状焦的分类	414
6.4 针状焦的制备工艺	414
6.4.1 原料预处理	414
6.4.2 焦化	417
6.4.3 煅烧	420
6.5 针状焦的主要性能指标	426
6.5.1 真实密度	426
6.5.2 热膨胀系数	427
6.5.3 机械强度	427

6.5.4 电阻率	427
6.5.5 抗氧化性	428
6.5.6 几种典型针状焦的性能指标	428
6.6 针状焦的可控制备	428
6.6.1 原料的基本性质	429
6.6.2 工艺与装置	429
6.6.3 单一原料体系针状焦的制备	431
6.6.4 混配体系针状焦的制备	434
参考文献	438

第1章 絮 论

炭是人类最早利用的能源之一,作为主要燃料,自人类发明了取火后就与炭结下了不解之缘。碳元素作为与人类最密切相关、最重要的元素之一,一直是各国学者研究的热点。随着科学的发展,人们发现了炭材料的许多新奇特性,如优良的耐热性能、高导热系数、良好的化学惰性、高电导率等,使其在航空航天、能源、环保、医疗、电子、化工、冶金、机械等诸多领域体现出越来越重要的作用。

碳质中间相是一类重要的炭材料前驱体,其结构决定了所制备中间相炭材料的几乎所有性质,是影响其具体性能和最终应用的关键因素之一。因此,控制碳质中间相形成和形态发展及其向炭材料转化过程中的结构发展具有十分重要的科学意义。

1.1 碳质中间相的定义

国际理论和应用化学联合会(IUPAC)在*Compendium of Chemical Terminology*(第二版)中对碳质中间相作了如下描述:

碳质中间相是沥青的一种液晶状态,呈现盘状向列型液晶的双折射特性。它可以由各向同性的沥青热解生成,也可以通过沉降选择性萃取的沥青分级获得。一般说来,从热解沥青中沉淀出来的球形中间相具有 Brooks-Taylor 型结构。通过持续热处理,碳质中间相融并成体中间相,然后随着氢和低相对分子质量物质的进一步逸出,形成生焦。

由 IUPAC 对碳质中间相的描述,可以得出有关碳质中间相的以下信息:

- (1) 碳质中间相是一种由盘状分子构成的向列型液晶物质;
- (2) 碳质中间相可以通过热处理从沥青中获得;
- (3) 根据碳质中间相的形态可以分为球形中间相和体中间相;
- (4) 球形中间相一般具有 Brooks-Taylor 型结构。

随着碳质中间相研究的深入,IUPAC 的描述已不能准确地定义碳质中间相,其原因如下:

- (1) 制备碳质中间相的原料已不限于沥青,还可以为重质油,甚至是化合物,如萘、甲基萘、喹啉、异喹啉等^[1-5]。
- (2) 通过调整原料组分、添加固体物质或控制反应条件,球形碳质中间相的结构也可以为“洋葱”型^[6]、“同心圆”型^[7]、“第四种结构”型^[8]和“非定义”复杂结

构^[9-12]等。

(3) 构成碳质中间相的分子也可以不是圆盘状,如萘系中间相沥青分子为棒状分子^[13]。

(4) 此描述没有把碳质中间相和其他液晶区分开来。

结合碳质中间相的各种性质,可以把它大致描述为:碳质中间相是重质芳香烃类物质在热处理过程中生成的一种由圆盘状或棒状分子构成的向列型液晶物质,虽然在一些特殊的情况下中间相可以具有某种程度的热可逆性质,但由于中间相分子热缩聚的不可逆性,形成的碳质中间相往往不具有热可逆性质(即不是热致液晶);虽然在沥青形成过程中不同大小的芳香分子之间的相互溶解造成了碳质中间相在一定程度上具有溶致性质,但它也不是传统意义上的溶致液晶物质。碳质中间相的形态可以分为可具有多种结构的球形中间相、体中间相和介于它们中间的过渡状态。

1.2 原 料

由于碳质中间相基本上由大芳香平面分子堆积而成,这就要求其制备原料含有或易于生成相当数量的芳香平面大分子。按照液相炭化理论,各种烃类化合物按照液相炭化的难易程度从难到易的顺序依次为烷烃、烯烃、芳烃和多环芳烃。因此,制备碳质中间相的原料多为含有多环芳烃重质成分的烃类,如煤系或石油系沥青、重质油等。目前,已用于制备碳质中间相的工业或实验原料主要有煤沥青、石油沥青、萘沥青、重质油、焦油或它们的组合等。

1.2.1 沥青

1. 煤焦油沥青

煤焦油沥青简称煤沥青,是煤焦油蒸馏提取馏分(如轻油、酚油、萘油、洗油和蒽油等)后的残留物。亦即,煤沥青是焦油蒸馏后残留在蒸馏釜内的黑色物质,与煤焦油同属炼焦的副产品。

煤沥青常温下为黑色固体,呈玻璃相,无固定的熔点,只有从固态转化为过渡态的温度范围,通常用软化点表示。根据软化点的高低,煤沥青分为低温煤沥青(软沥青)、中温煤沥青(普通沥青)、高温煤沥青(硬沥青)。各种煤沥青因软化点等的差异,以致其性质不同、用途各异。

低温煤沥青主要用作筑路材料、加工防水油毡纸、建筑用防水涂料、生产沥青漆(如沥青环氧树脂漆)、干电池的密封材料等;也是生产沥青焦的原料,经过特殊处理后可作为生产针状焦、沥青基炭纤维等的原料。

中温煤沥青是制备碳质中间相及其系列新型炭材料(如中间相炭微球、针状

焦、沥青炭纤维、泡沫炭等)的主要原料之一;并可作为炭材料生产用黏结剂和浸渍剂,如生产石墨电极、冶金炉用和铝电解槽用炭块、电解铝用预焙阳极和阳极糊以及冶炼铁合金、电石所需电极糊等。

高温沥青可作为生产沥青焦或活性炭的原料,并用作各种高性能炭材料,如高功率和超高功率石墨电极、优质预焙阳极和炭块、高密高强石墨、耐磨炭材料、高温模压炭砖以及微孔炭砖等的黏结剂。

煤沥青的性质及组成与原料煤的性质、炼焦的工艺条件、焦油蒸馏条件及沥青的生产工艺等有关^[13-16]。

组成煤沥青的主要化学元素是碳和氢,其中碳的质量分数大于90%,氢的质量分数一般不超过5%。C/H原子比高于1.6。煤沥青中碳和氢的组分比例直接影响其物理性能和化学性质。

表1-1 是我国、苏联和日本煤沥青的质量指标。

表1-1 煤沥青的质量指标^[13]

序号	指标名称	中国				苏联			日本	
		低温沥青		中温沥青		高温 沥青	A	B		
		一类	二类	电极用	一般用					
1	软化点 * t/℃	30~45	>45~75	>75~95	>75~95	>95~120	65~70 **	67~73 **	85~90 **	78~85 ***
2	甲苯不溶物 w/%			15~25	<25		24~28	25~31	≥31	16~27
3	喹啉不溶物 w/%			≤10			≤6	≤8	≤12	1~5
4	灰分 w/%			≤0.3	≤0.5		≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3
5	水分 w/%			≤5.0	≤5.0	≤5.0				
6	挥发分 w/%			60~70	55~75		59~63	58~62	53~57	

* 环球法测定。

** 水银法测定。

*** 空气立方法测定。

表1-2 列出了几个国家煤沥青的元素组成。

表1-2 煤沥青的元素组成^[13]

国家	软化点 t/℃	元素组成 w/%					C/H 原子比
		C	H	S	N	O	
中国	90.0	93.27	4.37		1.05	1.31 *	1.78
	94.5	91.24	4.33		2.09	2.34 *	1.76
苏联	79	91.94	4.66	0.82	1.43	1.16	1.64
法国	71	92.50	4.56	0.79	0.79	1.66	1.69
美国	81	93.30	4.20	0.80	0.80	0.90	1.85

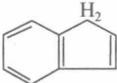
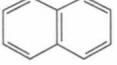
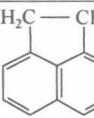
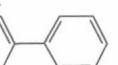
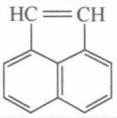
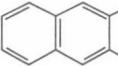
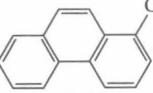
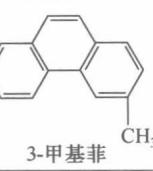
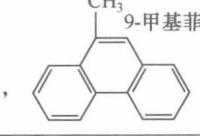
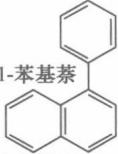
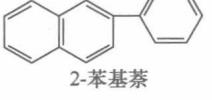
续表

国家	软化点 t/°C	元素组成 w/%					C/H 原子比
		C	H	S	N	O	
英国	88	93.15	4.60	0.80	1.35	0.10	1.69
波兰	71	92.03	4.67	0.46	0.94	1.90	1.64

* 该数据为 O+S。

煤沥青的组成极为复杂,大多数为三环以上的多环芳烃,还含有 O、N、S 等元素的杂环化合物和少量直径很小的炭粒^[13-16]。表 1-3 是中温煤沥青的化学组成和结构。

表 1-3 中温煤沥青的化学组成和结构^[13]

物质名称	分子式 (相对分子质量)	结构式	C/H 原子比	w* /%	
				1	2
茚	C ₉ H ₈ (116)		1.125	0.1	0.1
萘	C ₁₀ H ₈ (128)		1.250	0.8	0.9
苊, 联苯	C ₁₂ H ₁₀ (154)	苊  , 联苯 	1.200	1.8	2.2
苊烯	C ₁₂ H ₁₀ (152)		1.500	1.3	0.8
蒽, 菲	C ₁₄ H ₁₀ (178)	蒽  , 菲 	1.400	5.5	4.6
甲基菲	C ₁₅ H ₁₂ (192)	1-甲基菲  , 2-甲基菲  , 3-甲基菲  , 9-甲基菲 	1.250	3.4	2.5
苯基萘	C ₁₆ H ₁₂ (204)	1-苯基萘  , 2-苯基萘 	1.333		