

Odun-plastik kompozitlerin termal ve yanma özellikleri üzerine borlu bileşiklerin etkisi

Ertuğrul Altuntaş^{a,*}, Eyyüp Karaoğul^b, M. Hakkı Alma^a

Özet: Bu çalışmada, atık lignoselülozik maddelerle üretilen odun plastik kompozitlerin termal özellikleri ve yangına karşı dirençleri araştırılmıştır. Bu amaç için lignoselülozik atıklar, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), sodyum borat (boraks) ve borik asit kullanılmıştır. Kompozit malzemesinin üretimi aşamasında çift vida ekstruder kullanılmıştır. Elde edilen granül malzeme 175 °C'de preste preslenerek levha haline getirilmiştir. Yapılan testlerde farklı oranlarda odun plastik kompozitlere eklenen borik asit ve boraks maddelerinin termal gravimetrik analiz (TGA), yatay yanma ve limit oksijen indeksi (LOI) sonuçları üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre borlu bileşiklerin miktarı arttıkça kompozit malzemede bulunan lignoselüloziklerin ve plastik malzemenin yanma derecelerinin (°C) yükseldiği anlaşılmıştır. Ayrıca kompozitlere eklenen borlu madde miktarı arttıkça yatay yanma hızının düştüğü anlaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Odun Plastik kompozit, Yangın geciktiriciler, Termal özellikler, Borlu bileşikler

Effect of boron compounds on the thermal and combustion properties of wood-plastic composites

Abstract: In this study, the thermal properties and fire resistances of the wood plastic composites produced with waste lignocellulosic materials were investigated. For this purpose, lignocellulosic waste, high density polyethylene, (HDPE) sodium borate (borax) and boric acid was used to produce the wood-plastic composites. A twin-screw extruder was used during the production of the wood plastic composites. The produced composite granule was pressed at 175 °C hot press. The effects of boric acid and borax added to wood plastic composites were investigated with the thermal gravimetric analysis (TGA), the horizontal burning rate and the limiting oxygen index (LOI). According to the results, it was understood that as the amount of the boron compounds was increased, the burning degree (°C) of the composite material increased. Furthermore, the using of the boric acid and sodium borate in the production of the wood plastic composite decreased burning speed.

Keywords: Wood plastic composite, Fire retardants, Thermal properties, Boron compounds

1. Giriş

Odun plastik kompozitler son zamanlarda zemin kaplaması, otomobil parçaları gibi malzemelerin üretimini yanı sıra park ve bahçe gibi birçok farklı yerde kullanılmaktadır. Bu kompozitlerde kullanılan lignoselülozik dolgular diğer dolgu maddelerine göre kolayca bulunabilir ve daha ucuzdur. Odun plastik kompozitler boyutsal stabilite, dayanıklılık ve biyotik canlılara arşı oldukça dayanıklıdır. Odun plastik kompozitlerin yaygınlaştırılması petrol esaslı plastiklerin üzerindeki baskıyı azaltabilir (Najafi vd., 2006, Ozdemir vd., 2014).

Son zamanlarda endüstride oldukça fazla kullanım alanı bulan odun plastik kompozitlerin gün geçtikçe kullanım alanları artmaktadır. Özellikle direnç özelliklerinin yüksek oluşu nedeni ile dış mekân uygulamaları çok yaygın kullanılmaktadır. Odunu etkileyen olumsuz çevresel faktörler dolayı kimyasal reaksiyonlar oluşur. Bunun sonucu olarak odunun biyolojik bakımdan bozulması, mor ötesi (UV) ışınlarla bozulması, tutuşabilmesi, çalışması, asit ve

bazlardan olumsuz etkilenmesi gibi arzu edilmeyen özellikler ortaya çıkmaktadır (Dizman vd., 2006).

Odun plastik kompozitlerin birçok avantajlarının yanında olumsuz yanları da vardır. Bu dezavantajlarından bazıları düşük yığın yoğunluğu, düşük termal kararlılık, nem emme eğilimi ve fungal saldırıya duyarlılıktır (Clemons, 2002). Bunların haricinde termoplastik polimerler ve lignoselülozik malzemelerden oluşan odun plastik kompozitler oldukça yanıcı malzemelerdir. Sahada kullanılan kompozit ürünler yangın tehlikelerine maruz kalabilir. Ahşap esaslı ürünlerin kurumsal ve ticari yapılarıdaki kullanımını yaygınlaştırma çabaları, alevi geciktirici bileşiklerle işlemeyi gerektirebilir (Levan, 1984). Son dönemde yapılan lignoselülozik içerikli kompozitlerin üretilmesinde borlu bileşikler bol miktarda kullanılmaktadır. Borlu bileşiklerin mantar ve böceklerle karşı etkinliğinin yanı sıra yangın önleyici olarak, sıcaklığın transferini engellemesi, malzemenin oksijen ile buluşmasını engellemesi gibi birçok etkinlikleri vardır (Cavdar vd., 2015, Price vd., 2001). Bunların yanı sıra boraks, borik asit ve çinko borat gibi bor bileşikleri, yangın esnasında alevin

✉ ^a Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 46100, Kahramanmaraş

^b Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 63100, Şanlıurfa

@ * **Corresponding author** (İletişim yazarı): ertugrulaltuntas@gmail.com

✓ **Received** (Geliş tarihi): 25.04.2017, **Accepted** (Kabul tarihi): 28.09.2017



yayılmasını önlemeye yardımcı olmaktadır. Borlu bileşikler değişik endüstri kollarında 1970'lerin sonundan itibaren plastik üretiminde yangın önleyici maddeler olarak kullanıldığı belirtilmiştir. (Chai vd., 2012, Wu ve Xu, 2014). Bor bileşikleri aynı zamanda lignoselülozik kökenli kompozitlerde mantar ve böceklerden, örneğin termitlere karşı korumak için kullanıldığı belirtilmiştir (Ayrılmis, 2013).

Bu çalışmada, odun plastik kompozitlerin yangına karşı direnci üzerine borik asit ve boraks maddelerinin etkileri incelenmiştir. Bu amaç için lignoselülozik mobilya fabrikası atıkları, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), sodyum borat (boraks) ve borik asit kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerin TGA, yatay yanma ve LOI özellikleri araştırılmıştır.

2. Materyal ve yöntem

2.1. Materyal

Lignoselülozik atıklar kızıl çam (*Pinus brutia*) kerestesi kullanılan mobilya fabrikasından temin edilmiştir. Temin edilen testere talaşı sarsak eleklerde elenerek boyutlandırılmıştır. Kompozit üretiminde kullanılan testere talaşlarının buyutu 40-60 mesh'lik elek aralığında ve 60 mesh elek üzerinde kalan talaşlardır. Kompozitlerin üretiminde polimer malzeme olarak Petkim Petrokimya şirketinden yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE; yoğunluk: 0.965 g/cm^3) ve polietilen vaks temin edilmişlerdir. Borik asit (H_3BO_3), sodyum tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Eti Madencilik firmasından temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

Yapılan bu çalışmada Çizelge 1'de verilen oranlara uygun olarak hazırlanan karışımlar kullanılmıştır. Yangın önleyici madde olarak kullanılan borik asit ve boraks kimyasallar eşit oranda kompozit malzemelere eklenmiştir. Kompozit levhalar çift vida ekstruder kullanılarak hazırlanmıştır. Altı farklı ısıtma alanına sahip olan ekstruderin sıcaklıkları $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $180 \text{ }^\circ\text{C}$ arasına ayarlanmıştır. Üretim aşamasında ekstruder vida dönme hızı 100 devir/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Ekstruderden çıkan erimiş haldeki karışım kesilerek soğuk su banyosu içerisinde geçirilerek sertleşmesi sağlanmıştır. Ardından, elde edilen parçacıklar nemli oldukları için en az 6 saat süreyle $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde bekletilerek rutubetlerinin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu işlem sonrasında malzeme $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 10 dakika sürede ve 100 bar basınç altında preslenmiştir. Üretilen levhalardan TGA, yatay yanma ve LOI testlerinde verilen standartlara uygun olarak örnekler hazırlanmıştır.

2.2.1. Kompozitlerin termal gravimetrik analizi

Kompozit malzemelerin TGA analizi için kompozit levhalardan alınan numuneler kullanılmıştır. Bu numuneler TGA analiz öncesinde İKA marka öğütücüde 1 mm boyutuna kadar öğütülmüştür. Termogravimetrik analizinde 'Shimadzu TGA-50' cihazı kullanılmıştır. Azot akış hızı 100 ml/dk ve ısıtma hızı $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ seçilerek malzemenin $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıya karşı davranışı ölçülerek kaydedilmiştir.

2.2.2. Kompozitlerin yatay yanma ve limit oksijen indeksi(LOI) testleri

Yatay yanma testi için her bir örnek grubundan ASTM D 635 standardında belirtilen standarda uygun olarak 7 örnek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu örnekler yanma kabininde yatay konumda ateşe göre 45 derecelik açıyla yakılarak yanma süreleri kaydedilmiştir.

Kompozit levhaların yanması için ortamda bulunması gereken % oksijen miktarı LOI testleri ile belirlenmiştir. Çalışmalar ASTM D 2863 standardına uygun olarak normal yanma gaz akışına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

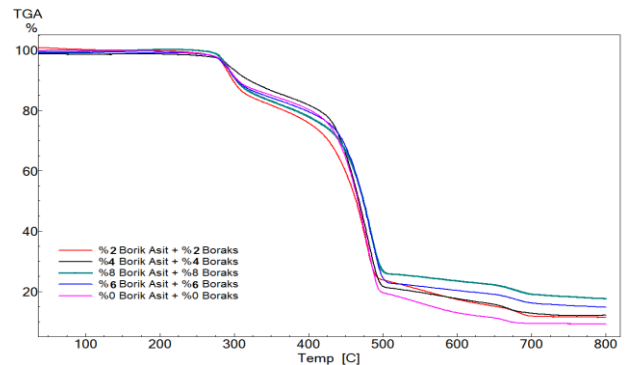
3.1. Kompozitlerin TGA sonuçları

Yapılan çalışmada lignoselülozik atık ve YYPE ile hazırlanan kompozitlerin içerisine borik asit ve boraks bileşikleri eklenerek elde edilen malzemelerin TGA sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Termal özellikleri belirlenecek malzeme ısıtılırken meydana gelen kütle kayıpları tespit edilerek, sıcaklık-kütle kaybı grafiğinden kırılmanın meydana geldiği sıcaklık değeri bozunma sıcaklığı olarak bulunmaktadır. Analizde bozunma aralığının belirlenmesi için ağırlık kaybının 1. dereceden türevinden (DTGA) yararlanılmaktadır. TGA sonuçlarına bağlı olarak türetilen DTGA sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Yapılan analiz sonuçları YYPE takviyeli örneklerin içerisine %0, 4, 8, 12 ve 16 borik asit+boraks eklenen kompozit levhalardan elde edilmiştir.

Yapılan analiz incelendiğinde bozunma parametresinin $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de başladığı anlaşılmaktadır. DTGA eğrisine göre lifsel yapının yoğun yanmasının $281 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de derinleştiği, bu derinleşmenin genel olarak $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de başladığı ve $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar sürdüğü görülmektedir. Her iki şekilden de anlaşıldığı üzere kompozit içerisine eklenen % borik asit+boraks miktarı arttıkça DTGA eğrisinin derinleşmesinin de azaldığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 1. Deneysel çalışmalarda üretilen kompozitlerin içerikleri

Örnek no	Odun Tozu (%)	YYPE (%)	Borik Asit (%)	Boraks (%)	Polietilen Waks (%)
1	40	58	0	0	2
2	38	56	2	2	2
3	36	54	4	4	2
4	34	52	6	6	2
5	32	50	8	8	2



Şekil 1. Kompozitlerin TGA grafikleri

Ayrıca % borik asit+boraks miktarı arttıkça DTGA eğrilerindeki yayvan durum daralmaktadır. Kompozit malzeme içerisinde % 16 borik asit+boraks eklendiğinde DTGA eğrisinde belirgin şekilde derinleşmenin olmadığı açıkça görülmektedir. Malzeme içerisinde borik asit+boraks oranının % 0, 4, 8 ve 12 olduğu durumlarda yoğun yanmanın 270 °C'de başladığı ve yanmaların benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır.

Yüksek yoğunluklu polietilen polimerinin bozunma özellikleri incelendiği zaman tek bir bozunma bölgesinden oluştuğu açıkça anlaşılmaktadır. Polimerin bozunması genellikle 400-500 °C sıcaklık aralığında hızlı bir biçimde olmakta ve kütlesinin %99'unu kaybetmektedir. Yapısında maksimum ağırlık kaybı ise yaklaşık 460-465 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (Contat-Rodrigo vd., 2002).

Şekil 2 incelendiği zaman yoğun bozunmanın meydana geldiği 2. gölgede plastik materyalin bozunduğu anlaşılmaktadır. Yanmadaki derinleşme 425 °C'de başladığı 520 °C'ye kadar sürdüğü belirlenmiştir. Yapılan incelemede DTGA eğrisindeki plastik yanma pikindeki derinleşme borik asit+borak miktarının artması ile azaldığı anlaşılmaktadır. DTGA eğrisi incelendiğinde plastik yapının yoğun yanmasının 480 °C'de derinleştiği ve bu derinleşmenin genel olarak 460 °C derecede başladığı ve 520 °C'ye kadar sürdüğü anlaşılmaktadır. Eklenen borik asit+boraks miktarının artması DTGA pikindeki tepe noktasının da ötelendiği anlaşılmaktadır.

Odunun termal bozunumu incelendiğinde aktif bozunmasının yaklaşık 250 °C'de selülozun bozunması ile başladığı görülmektedir. Odun yapısında farklı polimerik yapılar bulunduğundan TGA eğrisinde farklı bozunma bölgeleri oluşturmaktadır. Öncelikle 100 °C'ye kadar yapıdaki serbest su molekülleri uzaklaşmakta daha sonra ise 250-400 °C arasında selülozun bozunması gerçekleşmektedir. Diğer yandan polifenolik bir polimer olan lignin bozunması ise üç farklı sıcaklık aralığında üç aşamada gerçekleşmektedir. Bu aralıklar genellikle 115-225 °C, 225-360 °C ve 360-500 °C sıcaklık aralıklarından oluşmaktadır (Randriamanantena vd., 2009).

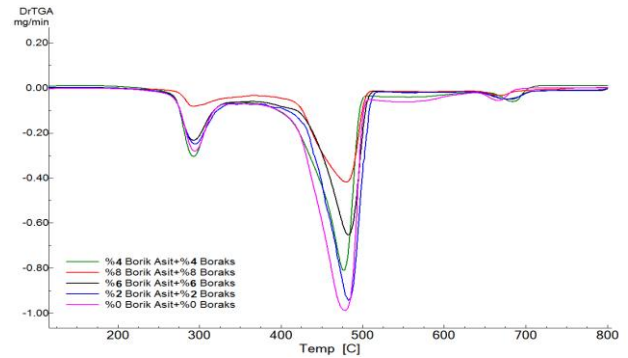
Wu ve Xu (2014) yanmazlık üzerine yaptıkları çalışmada borik asit, boraks ve çitosan ile farklı oranlarda hazırladıkları maddelerini odun plastik kompozit üretiminde kullanmışlardır. Elde edilen TGA sonuçlarına göre kompozitlere eklenen maddelerin malzemenin yanma özelliklerini geliştirdiği anlaşılmıştır. Ayrıca kompozitlere eklenen maddelerin 600 °C'de kalan madde miktarını artırdığı tespit edilmiştir.

3.2. Yatay yanma ve LOI sonuçları

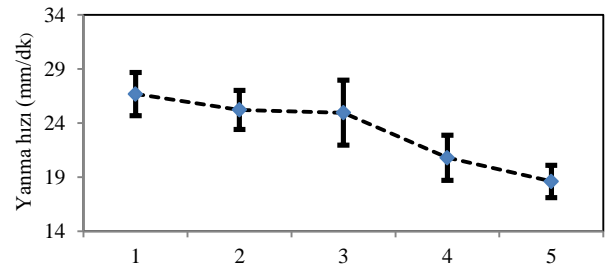
Kompozitlerin yatay yanma test sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Verilen sonuçlara göre kompozitlerin yatay yanma sonuçlarının 26,7 ile 18,6 mm/dk. arasında sıralandığı anlaşılmaktadır. Kompozit malzemenin yanma hızı en yüksek borik asit ve boraks maddesinin eklenmediği kompozit örnek grubundan elde edilirken, en düşük yanma hızı %16 borik asit ve boraks eklenen örnek gruplarından elde edildiği anlaşılmıştır. Şekil 3'den anlaşıldığına göre kompozit malzemeye eklenen borlu bileşiklerin miktarı arttıkça kompozitlerin yatay yanma hızları azalmaktadır. Özellikle %16 borik asit ve boraks karışımının kompozit malzemeye eklenmesi yanma hızını %30 azalttığı anlaşılmaktadır.

Bu konu ile ilgili yapılmış bir çalışmada borik asit, boraks, ve amonyum polifosfat maddelerini farklı oranlarda karıştırarak odun plastik kompozitlerin üretiminde kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre kompozitlere eklenen % borik asit ve boraks miktarının artması yatay yanma hızlarını azalttığı anlaşılmıştır (Kurt ve Mengelöglu 2011). Yapılan başka bir çalışmada borik asit, boraks ve çitosan maddelerinin farklı oranlarının kullanıldığı odun plastik kompozitler üretmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre kompozitlere eklenen maddelerin yanma özelliklerini olumlu etkilediği anlaşılmıştır. Termal bozunmaya karşı eklenen borlu bileşiklerin miktarının artmasıyla yanma direncinin arttığı tespit edilmiştir Wu ve Xu (2014).

Bor bazlı yangın önleyiciler polimer matriksin yangına olan direncini genellikle artırmaktadır. Bu durum genellikle matriksin içerisinde bulunan maddelerin sıcaklık kapasiteleri ile ilgili bir durumdur. Malzeme yüksek sıcaklığa maruz kaldığı zaman bor bazlı yangın önleyiciler ince bir tabaka oluşturarak ısı transferinin engellenmesini sağlamaktadırlar. Tabaka altında kalan kısma ısı transferi ulaşmadığı için yangın sürdürülemedi (Kurt ve Mengelöglu 2011, Kurt vd., 2012).



Şekil 2. Kompozitlerin DTGA Grafikleri



Şekil 3. Kompozit malzemelerin yanma hızları

Çizelge 2. Kompozitlerin LOI sonuçları

Örnek no	Yatay Yanma Testi (mm/dk)	LOI (% Oksijen miktarı)
1	26,7 ± 2,1*	20 ± 2*
2	25,21 ± 1,8	20 ± 2
3	24,95 ± 3,2	21 ± 2
4	20,8 ± 2,1	21 ± 2
5	18,6 ± 1,5	22 ± 2

*Standart Sapma

Limit oksijen indeks standardında belirtilen orta düzey akış hızına uygun olarak yapılan LOI sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre LOI değerlerinin beklenen aksine çok fazla gelişmediği anlaşılmaktadır. Kompozit malzeme içerisinde %16 oranında borlu bileşik kullanılan kompozit örnek de başlangıç durumuna göre ancak %2 değişim olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum borlu bileşiklerin kompozit malzeme içerisinde yeteri kadar disperse olamadığını göstergesidir. Bunun yanı sıra LOI testi sırasında yapılan gözlemlerde malzemenin daha fazla kömürleştiği de tespit edilmiştir. Odun plastiklerle ilgili yapılan başka bir çalışmada % LOI değerindeki artışın %1’in altında kaldığı anlaşılmıştır (Cavdar vd., 2015). Yapılan başka bir çalışmada melamin polifosfat ve alüminyum hipofosfit maddelerinin farklı oranlarının kullanıldığı odun plastik kompozitler üretilmiştir. Elde edilen kompozitlerin LOI özellikleri araştırıldı. Termal bozunmaya karşı kompozitlerin LOI değerleri %29’a kadar çıkabileceğini göstermişlerdir (Li vd., 2017).

4. Sonuçlar ve öneriler

Yapılan çalışmada borik asit ve boraks maddesinin odun-plastik kompozitleri üzerine termal ve yangın geciktirici etkisi araştırılmıştır. Elde edilen TGA sonuçlarına göre kompozit malzeme içerisinde borlu bileşik miktarı arttıkça hem lignoselülozik maddenin hemde plastik malzemenin bozunma sıcaklıklarının yükseldiği anlaşılmaktadır. Özellikle DTGA grafiğine göre lignoselülozik malzemenin bozunma sıcaklığının yükseldiği ve sıcaklığa karşı bir direnç oluşturduğu anlaşılmıştır. Yatay yanma ve LOI sonuçlarına göre kompozit malzeme içerisine eklenen maddelerin yanmayı yavaşlattığı anlaşılmıştır. Lignoselülozik ve plastik malzemelerin toplum hayatı içerisinde birçok farklı kullanımı vardır. Ancak aktif olarak yanıcı olan bu maddeler hakkında yeni ve çok kapsamlı çalışmalara ihtiyaç vardır.

Teşekkür

Yapılan çalışma Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (2012-Ç0370) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- ASTM D635, 2014. Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning of plastics in a horizontal position, ASTM International, West Conshohocken, USA.
- ASTM D2863, 2000. Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index), ASTM International, West Conshohocken, USA.
- Ayrilmis, N., 2013. Combined effects of boron and compatibilizer on dimensional stability and mechanical properties of wood/HDPE composites. *Composites Part B-Engineering*, 44(1): 745-749.
- Cavdar, A. D., Mengeloglu, F., Karakus, K., 2015. Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites. *Measurement*, 60: 6-12.

- Chai, Y. B., Liu, J. L., Xing, Z., 2012. Dimensional stability, mechanical properties and fire resistance of MUF-Boron treated wood. *Material and Manufacturing Technology II, Pts 1 and 2*, 341-342, pp.80-84.
- Clemons, C., 2002. Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries. *Forest Products Journal*, 52(6): 10.
- Contat-Rodrigo, L., Ribes-Greus, A., Imrie, C. T., 2002. Thermal analysis of high-density polyethylene and low-density polyethylene with enhanced biodegradability. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(3): 764-772.
- Dizman, E., Yıldız, Ü. C., Yıldız, S., Aslan, M., Temiz, A., Gezer, E. D., 2006. Asetillendirilmiş Ladin yongalevhalarının esmer çürüklük mantarına (*Coniophora puteana*) karşı dayanıklılığı. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 7(2): 106-115.
- Kurt, R., Mengeloglu, F., 2011. Utilization of boron compounds as synergists with ammonium polyphosphate for flame retardant wood-polymer composites. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 35(2): 155-163.
- Kurt, R., Mengeloglu, F., Meric, H., 2012. The effects of boron compounds synergists with ammonium polyphosphate on mechanical properties and burning rates of wood-HDPE polymer composites. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70(1-3): 177-182.
- Levan, S. L., 1984. Chemistry of fire retardancy. *Advances in Chemistry Series*, (207): 531-574.
- Li, L., Guo, W., Guo, C., 2017. Synergistic effect of melamine polyphosphate and aluminum hypophosphite on mechanical properties and flame retardancy of HDPE/wood flour composites. *Wood Science and Technology*, 51(3): 493-506.
- Najafi, S. K., Tajvidi, M., Chaharmahli, M., 2006. Long-term water uptake behavior of lignocellulosic-high density polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4): 3907-3911.
- Ozdemir, F., Ayrilmis, N., Kaymakci, A., Kwon, J. H., 2014. Improving dimensional stability of injection molded wood plastic composites using cold and hot water extraction methods. *Maderas-Ciencia Y Tecnologia*, 16(3): 365-372.
- Price, D., Anthony, G., Carty, P., 2001. Polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation. *Fire retardant materials*. Cambridge, UK, 1-30.
- Randriamanantena, T., Razafindramisa, F. L., Ramanantsizehena, G., Bernes, A., Lacabane, C., 2009. Thermal behaviour of three woods of Madagascar by thermogravimetric analysis in inert atmosphere. *The Fourth High-Energy Physics International Conference, Antananarivo, Madagascar, 21-28 August, 2009*. pp. 5-10.
- Wu, G. F., Xu, M., 2014. Effects of boron compounds on the mechanical and fire properties of wood-chitosan and high-density polyethylene composites. *Bioresources*, 9(3): 4173-4193.