

光致型形状记忆高分子材料*

武元鹏^{1,2,4} 林元华^{2**} 周 莹² 左 芳³ 郑朝晖⁴ 丁小斌^{4**}

(1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学) 成都 610500; 2. 西南石油大学材料科学与工程学院 成都 610500; 3. 西南民族大学化学与环境保护学院 成都 610041; 4. 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘 要 形状记忆高分子材料是当前的研究热点之一,其中光致型形状记忆高分子材料凭借其独特的优势受到研究者的广泛关注。本文综述了光致型形状记忆高分子材料的研究进展,分别介绍了该类材料的特性、分类、工作机理、应用研究和发展趋势。根据不同的形状记忆机理将该类材料分为光化学反应型和光热效应型,并重点对这两种类型的形状记忆高分子材料进行了描述。最后,对光致型形状记忆高分子材料的存在问题、发展方向和应用前景进行了展望。

关键词 形状记忆 高分子材料 光致

中图分类号: O632; O644.1; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2012)10-2004-07

Light-Induced Shape Memory Polymer Materials

Wu Yuanpeng^{1,2,4} Lin Yuanhua^{2**} Zhou Ying² Zuo Fang³ Zheng Zhaohui⁴ Ding Xiaobin^{4**}

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation (Southwest Petroleum University), Chengdu 610500, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 3. College of Chemistry and Environment Protection Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China; 4. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract The research of shape memory polymer is a hot topic in the field of smart polymers. In recent years, as an important kind of shape memory polymers, the light-induced shape memory polymers have attracted great interest from researchers due to their unique properties. In this article, the progress in light-induced shape memory polymers is reviewed. The unique advantages, memory mechanism, applications and research trend of the shape memory polymers are introduced. In terms of the shape memory mechanism, light-induced shape memory polymers can be divided into two types, one is based on photochemical reactions, the other is based on light-induced heating. The shape memory polymers based on the two memory mechanisms are reviewed in detail. The applications of these materials are also discussed. Finally, the problems in light-induced shape memory polymers are pointed out, and the future development and applications of the polymers are prospected.

Key words shape memory; polymer materials; light-induced

收稿: 2012 年 4 月, 收修改稿: 2012 年 5 月

* 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学)开放基金项目(No. PLN1112)、国家自然科学基金项目(No. 50903011, 50973111)、四川省教育厅项目(No. 12ZB159)和西南石油大学校级科技基金项目(No. 2012XJZ011)资助

** Corresponding author e-mail: xbding@cioc.ac.cn; yhlin28@163.com

Contents

- 1 Introduction
- 2 Light-induced shape memory polymer materials
 - 2.1 Light-induced chemical reactions
 - 2.2 Light-induced heating
- 3 Applications of light-induced shape memory polymers
- 4 Conclusion and outlook

1 引言

材料的发展经过了原始材料、功能材料和智能材料等阶段。智能材料自 20 世纪出现以来,由于其独特的性能和功能,引起研究者的广泛关注。形状记忆高分子材料作为一种重要的智能材料,自 20 世纪 80 年代以来引起了研究者的极大兴趣,并得到了快速发展,是高分子材料研究、开发和应用的一个新热点;而且,因其具有变形量大、柔韧性良好、重量轻、价格便宜以及加工性好等特点,逐渐在材料研究领域扮演着重要角色^[1]。

形状记忆高分子材料是在外界刺激下能对其自身的状态参数(如形状、位置、应变等)进行调整,从而回复到预先设定状态的高分子材料^[2]。近 30 年来,研究者相继开发了多种形状记忆高分子材料,如聚氨酯、聚降冰片烯、反式聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丙烯酸酯类等,它们在生物器件、药物载体、医用材料、航空航天、自动控制系统、能源材料等领域显示了极为广泛的应用前景^[3]。

根据响应方式的不同可以将形状记忆高分子分为热致型、光致型、酸碱型、磁致型、电致型等类型^[4]。在过去几十年中,热致型形状记忆高分子材料得到了深入的研究和发展^[5-7]。本课题组在该方面也进行了许多开创性的研究工作^[2, 8-10]。热作为刺激源,操作简单、容易实现,所以热致型记忆材料开始被应用于便携系统、保密系统、药物载体等领域。但由于往往需要直接加热使得温度改变来诱导材料发生相应的形变,该类材料不易实现远程控制,导致其在屏蔽体系和非接触体系中的应用受到限制;而且由于需要温度的显著改变来调控材料的记忆行为,该类材料也不适合应用于较低温度条件下或者对温度敏感的体系(温度的改变对材料的性能、功能有副作用的体系)。特别是应用在当前研究热点之一的生物医学领域时,如作为植入性的支架、自动捆扎的手术缝线、组织固定材料等医用材

料,由于温度的变化可能会对生物体的组织造成破坏,或者抑制部分组织功能的发挥,导致热致型记忆材料作为医用材料使用时也具有较多的局限性^[11]。而光作为刺激源能够克服这些缺点,它具有非接触性、瞬时性、定点性和清洁性等特点^[12]。因此,光致型形状记忆高分子材料具有非接触调控变形、实时调控变形、定点调控变形和快速、清洁调控变形等独特优势。更重要的是,光致记忆材料可以将光能直接转变为机械能,提高光的利用效率,所以近年来光致型形状记忆高分子材料开始受到研究者的高度重视^[13]。

光致型形状记忆高分子材料根据记忆机理的不同,分为光化学反应型和光热效应型两种。光化学反应型(光照后发生化学反应)是将具有光化学反应活性的基团,如肉桂酸、偶氮苯等,引入高分子网络构筑记忆材料,利用光控的化学变化实现材料形状的赋形和回复。光热效应型(光照后产生热)是在热致型形状记忆高分子中,加入光热转换材料,增强基体材料对光的吸收和热的传导,间接地实现光致型的形状记忆行为。以下对光致型形状记忆高分子材料及其应用进行详细讨论。

2 光致型形状记忆高分子材料

2.1 光化学反应型

光化学反应型是将具有光化学反应特性的官能团或分子作为“分子开关”引入聚合物网络,制备光致型形状记忆高分子材料。形状记忆高分子材料中的“分子开关”也叫可逆交联点,是在外界条件控制下能够实现“交联/解交联”的分子或基团。在光致型记忆材料中,通过外界光源控制“分子开关”的“交联/解交联”来实现材料形状的“记忆/回复”。Lendlein 小组^[14]最早在这方面开展了相关研究工作,他们通过两种不同的方式将肉桂酸基团(CA)引入高分子网络,制备了两种结构的光致型形状记忆高分子,并分别研究了其记忆行为。

第一种是通过自由基共聚方法将 CA 接枝到丙烯酸酯类共聚物网络的侧链上,获得了接枝型结构的光致形状记忆高分子材料。将该材料制成薄膜后,在外力作用下赋形,同时用波长大于 260nm 光在材料两边照射,两个 CA 分子生成二聚体,发生交联,形状被固定(赋形);当用波长小于 260nm 光照射时,CA 二聚体结构被破坏,发生解交联,材料形状回复到初始状态(回复),其变形过程见图 1A。该高分子材料的形状记忆机理见图 1C。

第二种是通过掺入的方法将四臂星型 CA 大分子单体(20 wt%)引入丙烯酸酯类共聚物的网络中,获得了半互穿网络型结构的光致形状记忆高分子材料。当用波长大于 260 nm 光在该材料的一边照射时,由于光的照射深度有限,被照射一侧的 CA 发生交联,导致该侧材料发生收缩,而未照射的一侧保持不变,使得整个材料发生卷曲;当用波长小于 260 nm 激光照射时,材料形状回复^[15],其赋形、回复过程见图 1B。他们对光照变形过程中材料的温度进行了实时检测,发现在光致变形过程中,材料本身的温度没有发生变化,证明了材料的形状记忆行为是由外界光源控制的,而不是由温度的变化控制的。

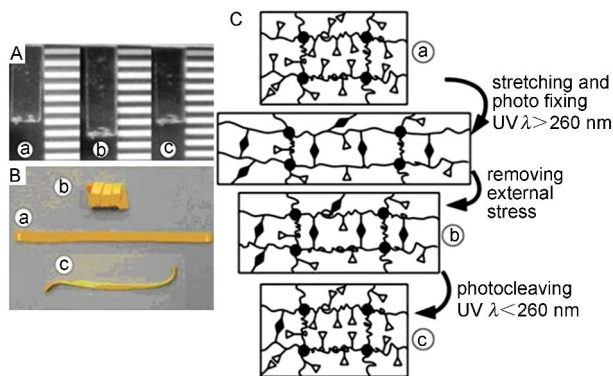
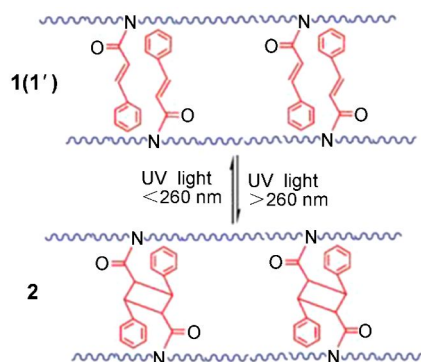


图 1 (A) 接枝型高分子薄膜的光致形状记忆效应;(B) 半互穿网络型高分子薄膜的光致形状记忆效应;(C) 接枝型光致型形状记忆高分子的记忆机理(空心三角形: CA 单体分子;实心菱形: CA 二聚体;实心圆: 永久交联点)^[14]

Fig. 1 (A) Light-induced shape-memory effect of a film of grafted polymer; (B) Light-induced shape-memory effect of an IPN polymer film; (C) Molecular mechanism of shape-memory effect of the grafted polymer network (open triangles: CA; filled diamonds: CA dimer; filled circles: permanent crosslinks)^[14]

在此基础上, Wu 等^[16]利用 CA 基团构筑了光致可生物降解的形状记忆高分子材料。他们通过两步加成的方法制备了嵌段结构的聚氨酯,聚合物分子结构以可结晶的聚乳酸(PLLA)作为硬段,无定型的聚己内酯(PCL)作为软段,侧链含有能够实现光控可逆交联/解交联的肉桂酰胺基团(BHECA)。室温条件下,用 365 和 254 nm 波长光源交替照射,通过 CA 基团可逆的环加成和断裂反应(图 2),实现材料的赋形和回复(图 3)。研究发现,该材料的固定率随着 CA 基团含量的增加而升高,回复率随 PLLA 含量的增加而升高,当 CA 含量为 20 wt% 时,固定率达到 50%,当 PLLA 含量为 50 wt% 时,回复

率能达到 95%。



1(1'): PCL segments containing cinnamamide moieties
2: light-induced reversibly crosslinked soft segments

图 2 聚氨酯分子结构中光诱导的环加成/断裂反应^[16]

Fig. 2 Light-induced cycloaddition reaction of photo-responsive multiblock polyesterurethane^[16]

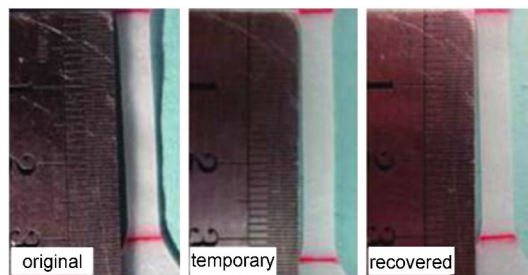


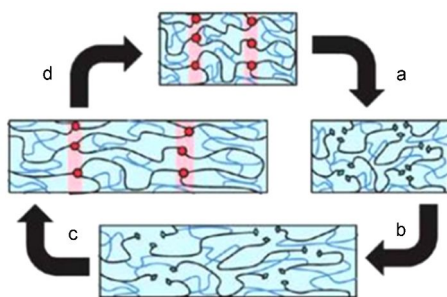
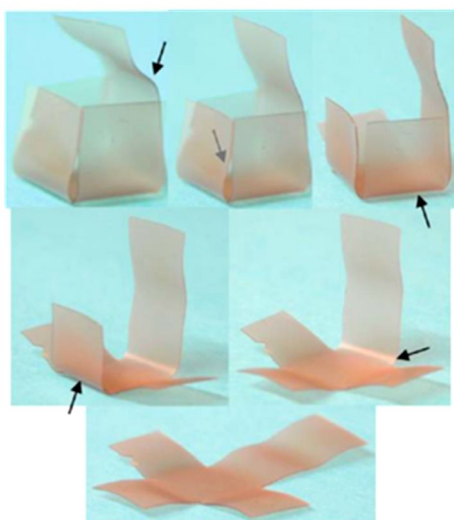
图 3 紫外光照下聚氨酯材料的形状记忆行为^[16]

Fig. 3 Macroscopic light-induced shape memory behavior of multiblock polyesterurethane^[16]

接着,该小组研究了所制备的光致形状记忆高分子材料的生物降解性能。研究发现,37℃条件下,该聚氨酯在磷酸盐缓冲溶液中,32 周内聚合物质量损失达到 12%—25%,说明材料发生了明显的生物降解。因此,该材料可以用作生物医学材料,在使用完成后,通过生物降解而排出体外,减少对机体损害。

除了光控的环加成/断裂反应外,金属和配体之间的光控配位作用也可用于构筑光致型记忆材料。Rowan 等^[17]将金属和配体间配位作用作为“连接点”引入高分子基体中,制备光致型记忆材料。紫外光照射时,配位作用被破坏,“连接点”打开,施加外力对材料赋形,撤去光源后,重新形成配位作用,形变被固定;再次经紫外光照射后,材料形状发生回复(图 4)。

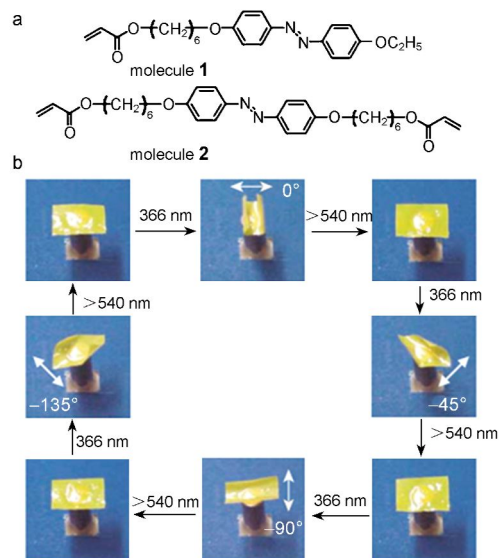
他们研究了该体系的光控定点记忆效应,如图 5 所示。将该材料临时形状赋形为立方体盒子时,通过在顶点和棱角上的照射,可以选择性地将盒子

图 4 基于光控配位作用的形状记忆机理^[17]Fig. 4 Proposed mechanism of light-induced shape-memory behavior based on metal-ligand interaction^[17]图 5 光控定点形状记忆效应示意图^[17]Fig. 5 Schematic illustration of the localized shape-memory effect in films^[17]

的各个面打开到不同的形状。

以上材料都是基于光诱导的“交联/解交联”机理来构筑的,除此之外,光致构型变化的分子和基团也被用来构筑形状记忆材料。俞燕蕾小组^[18]用光致顺反异构的偶氮苯作为介晶基元制备液晶弹性体,在紫外光照射下,偶氮苯转变为顺式结构,使得液晶弹性体从向列相转变为各向同相结构,宏观表现为材料的弯曲;当用可见光照射时,材料结构从各向同相转变为向列相,宏观表现为材料的形变发生回复。他们巧妙地利用薄膜材料表面和内部对于紫外光吸收量的不同而导致的不对称收缩,首次实现了三维弯曲运动^[19](如图 6)。并在此基础上,对光致形变高分子材料进行了大量开创性的和细致深入的研究工作^[20-22]。该类材料是一种非常重要的软制动材料,通过合理分子设计,制备具有不同结构的光致液晶弹性体,可以实现材料在多个波段的光致

形状记忆效应。这使得该类材料在人工肌肉领域展示了广阔的应用前景^[23]。

图 6 (a) 构筑液晶聚合物的单体(1)和交联剂(2)的分子结构;(b) 液晶弹性体在不同波长光照下的三维运动^[19]Fig. 6 (a) Chemical structures of the monomer (molecule 1) and crosslinker (molecule 2) used for preparation of liquid-crystal elastomer; (b) The three-dimensional motion of liquid crystal elastomer in different wavelengths of light exposure^[19]

White 等^[24]也对该材料进行了研究,他们通过光引发聚合将偶氮苯单体引入液晶高分子网络,制备光致型记忆材料。在外力作用下对材料赋形,同时用 442 nm 激光照射,材料形状被固定。用圆偏振光(circularly polarized light)照射时,材料形状得以回复。这一回复过程可用于推动物体的运动,实现光能向机械能的直接转变。

2. 2 光热效应型

光热效应型是将光致热材料引入高分子基体中,制备光致形状记忆高分子材料。这类材料本质上是热致型形状记忆材料,它通过体系中的光致热材料将吸收的光能转化成热能,热能再诱导高分子材料发生变形。Vaia 等^[25]最早将具有光热效应的材料引入高分子体系,制备光致型形状记忆高分子材料。他们用碳纳米管填充热塑性弹性体制备高分子复合材料,经红外光照射后,碳纳米管将光能转变成热能,诱导材料发生形状的回复,图 7 是该材料在红外光照射下的形状回复过程。

碳纳米颗粒(炭黑)具有很强的光热效应,研究者也用其构筑记忆材料。Leng 等^[26]将炭黑引入聚

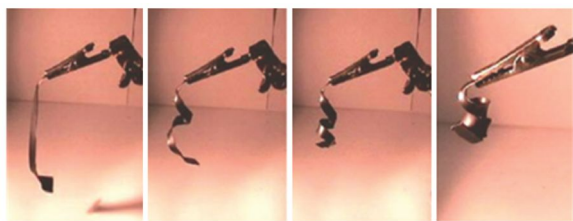


图 7 碳纳米管填充的高分子的光致形状记忆行为^[25]

Fig. 7 Light-induced shape memory behavior of polymers filled with carbon nanotubes^[25]

苯乙烯基体中制备红外光响应的形状记忆高分子复合材料。单纯的高分子基体只对红外光谱中特定波长的光有选择性吸收,而加入炭黑后,材料在 $500\text{—}4\,000\text{ cm}^{-1}$ 整个范围内都具有很强的吸收,说明炭黑的存在增强了基体材料对红外光的吸收强度,因此能够快速实现材料的光致形状回复。通过角度法对材料形状记忆性能进行研究,发现在红外光照射下,复合体系的形状记忆回复率和回复速度都明显高于单组分的高分子基体材料,说明炭黑不仅增加了基体材料对红外光的吸收强度,而且增强了基体材料的记忆性能。

该小组还实现了中红外激光诱导的形状记忆效应^[27]。他们将光纤引入聚苯乙烯基体中构筑光致型形状记忆高分子。材料赋形后,用中红外激光照射,光纤将光能转化为热能,诱导材料发生形状的回复。图 8 是该材料在不同照射时间的形状回复情况,在大约照射 12 s 时,材料形状就回复到接近初始形状。中红外光对机体损害小,但穿透力强,使得光纤/聚苯乙烯复合材料可用于生物体内,如用于血管中血栓清除的医用材料等。

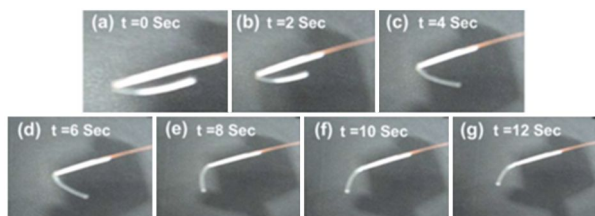


图 8 中红外激光诱导的形状记忆行为^[27]

Fig. 8 Shape memory behavior induced by medium-infrared laser light^[27]

作为近年来研究热点之一的金纳米材料,也具有典型的光热效应,所以也开始被研究者引入高分子基体中构筑光致形状记忆材料。Burdick 等^[28]将金纳米棒引入可降解的聚丙烯酸叔丁酯和聚氨基酸酯体系制备形状记忆高分子复合材料。由于金纳米

棒对 770 nm 波长的光有很强的吸收,并能将光能转化成热能,当用近红外光照射时,体系很快被加热到玻璃化温度以上,材料的形状得以回复(图 9)。

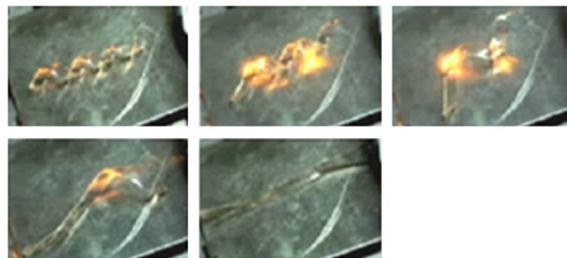


图 9 交联聚合物与金纳米棒形成的复合物在红外光照射下的形状记忆行为^[28]

Fig. 9 The infrared light induced shape memory behavior of polymers fabricated from polymer network with Au nanorods^[28]

实验表明,该材料具有良好的生物相容性,而且金纳米棒的存在不会增加材料的生物毒性,在生物医学领域中显示出诱人的应用前景。

金纳米粒子作为一种重要的光热纳米材料也被用来制备光致记忆材料。Xia 和 Zhao 等^[29]将金纳米粒子引入聚氨酯基体材料中制备光致型形状记忆高分子。他们用 PCL 齐聚物与六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)反应制备聚氨酯,然后将 PCL 修饰的金纳米粒子加入其中,获得有机-无机杂化材料。材料赋形后,用 532 nm 激光照射,由于表面等离子体共振效应,金纳米粒子吸收光能,并将其转化成热能,诱导材料发生形状的回复。他们用所制备的金纳米粒子/高分子复合材料对光致材料的定点变形特性进行了研究,如图 10 所示,通过对材料特定部位进行光照,可以定点控制材料的形变情况,而且形变回复的程度可以通过光源的强度和光照时间长短来调控。



图 10 室温条件下,高分子复合材料在激光分步照射下的定点回复行为^[29]

Fig. 10 A spatially selective shape recovery process at room temperature by separate laser exposures on four sections of an polymer film after deformed^[29]

与上述在聚合物基体材料中引入光热效应的材料来构筑热致形状记忆材料的思路不同, Liu 等^[30]将光热效应材料涂覆在聚合物材料表面的特定部位, 获得光致变形的高分子材料。他们用聚苯乙烯制作立方体、多面体, 并将其赋形为平面形状, 然后将黑色油墨打印到两个相邻面的交界处, 用红外灯照射时, 油墨吸收红外光产生热, 将拐角处加热到聚苯乙烯的玻璃化温度以上, 拐角处受热发生形状的回复, 这样就实现了物体从二维结构到三维结构的自折叠过程(图 11)。

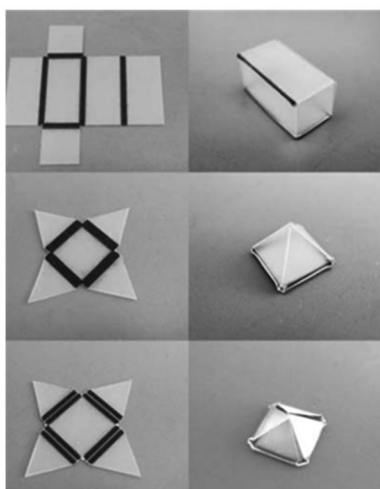


图 11 各种形状的材料在光照下的自折叠行为^[30]

Fig. 11 Self-folding behavior of polymeric materials with different shapes^[30]

3 光致型形状记忆高分子材料的应用

由于光致型形状记忆高分子材料的独特优势, 使其在许多领域都有重要的应用价值, 但目前该类材料的应用研究还处于探索阶段, 相关研究工作报道较少。仅有研究者对其在生物医学领域的应用进行了初步模拟研究。Baer 等^[31]用光致型形状记忆高分子制备了血管支架, 并进行了体外模拟实验, 考察其在模拟血管中的形状记忆行为。实验发现, 当模拟血管中的液体不断流动时, 由于热量损失, 支架形状不能完全回复; 当液体不流动时, 光照 6 s 后, 即可实现快速回复(图 12)。该体系可通过选择不同的制备条件, 如基材类型、光敏材料的种类、材料的密度、材料的玻璃化温度等, 来制备适用于不同场合下的支架材料。

4 总结与展望

光致型形状记忆高分子材料近年来逐渐受到研

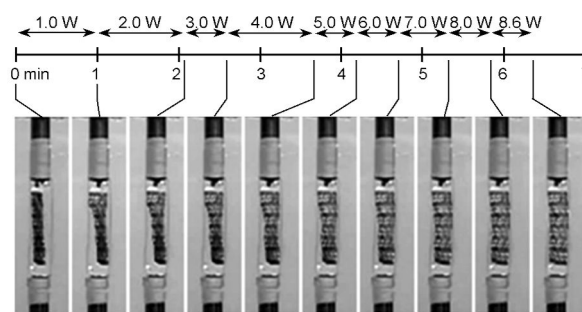


图 12 血管支架在模拟环境中的光致形状记忆行为^[31]

Fig. 12 Light-induced shape memory behavior of vascular stent^[31]

究者的广泛重视, 但总的来说, 该领域的研究还处于起步阶段。目前存在的主要问题是, 材料的固定率、回复率、回复速度还不是很高, 这大大限制了其应用。随着社会的发展, 人们对形状记忆高分子材料的性能提出了更高的要求, 如何在其力学性能和记忆精度上取得突破, 如何制备具有更好的循环记忆性能的光致高分子材料, 如何获得快速响应和更大回复应力的光致高分子材料等也是该领域亟待解决的关键问题。

此外, 光致型形状记忆高分子的种类目前还很有限, 还有待进一步拓展和深入研究。而且该类材料的变形机理以及制备条件和光照条件对变形的影响也有待深入研究。这些都是光致型形状记忆高分子材料未来的研究方向和发展趋势。

该材料在智能控制系统、人工肌肉、低温变形、远程控释、生物医用材料、智能载药系统等领域具有重要的应用前景。但目前对其应用方面研究还处于初步探索阶段, 今后对其应用方面的探索、研究, 将是一个非常重要的研究方向。

参考文献

- [1] Leng J S, Lan X, Liu Y J, Du S Y. Prog. Mater. Sci., 2011, 56(7): 1077—1135
- [2] Liu T, Li J, Pan Y, Zheng Z H, Ding X B, Peng Y X. Soft Matter, 2011, 7(5): 1641—1643
- [3] Behl M, Lendlein A. Mater. Today, 2007, 10(4): 20—28
- [4] Behl M, Razaq M Y, Lendlein A. Adv. Mater., 2010, 22(31): 3388—3410
- [5] Xie T. Nature, 2010, 464(7286): 267—270
- [6] He Z W, Satarkar N, Xie T, Cheng Y T, Hilt J Z. Adv. Mater., 2011, 23(28): 3192—3196
- [7] Luo X F, Mather P T. Adv. Funct. Mater., 2010, 20(16): 2649—2656
- [8] Liu G Q, Ding X B, Cao Y P, Zheng Z H, Peng Y X. Macromolecules, 2004, 37(6): 2228—2232

- [9] Liu G Q, Ding X B, Cao Y P, Zheng Z H, Peng Y X. *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, 26(8): 649—652
- [10] Li J, Liu T, Xia S, Pan Y, Zheng Z H, Ding X B, Peng Y X. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(33): 12213—12217
- [11] Lendlein A, Langer R. *Science*, 2002, 296: 1673—1676
- [12] Yu Y L, Ikeda T. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 206(17): 1705—1708
- [13] Long K N, Scott T F, Dunn M L, Qi H J. *Int. J. Solids Struct.*, 2011, 48(14/15): 2089—2101
- [14] Lendlein A, Jiang H Y, Junger O, Langer R. *Nature*, 2005, 434(7035): 879—882
- [15] Jiang H Y, Kelch S, Lendlein A. *Adv. Mater.*, 2006, 18(11): 1471—1475
- [16] Wu L B, Jin C L, Sun X Y. *Biomacromolecules*, 2011, 12(1): 235—241
- [17] Kumpfer J R, Rowan S J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(32): 12866—12874
- [18] Ikeda T, Nakano M, Yu Y L, Tsutsumi O, Kanazawa A. *Adv. Mater.*, 2003, 15(3): 201—205
- [19] Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. *Nature*, 2003, 425(6954): 145—145
- [20] Kondo M, Yu Y L, Ikeda T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(9): 1378—1382
- [21] Yu Y L, Maeda T, Mamiya J, Ikeda T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46(6): 881—883
- [22] Wu W, Yao L M, Yang T S, Yin R Y, Li F Y, Yu Y L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(40): 15810—15813
- [23] Cheng F T, Yin R Y, Zhang Y Y, Yen C C, Yu Y L. *Soft Matter*, 2010, 6(15): 3447—3449
- [24] Lee K M, Koerner H, Vaia R A, Bunning T J, White T J. *Soft Matter*, 2011, 7: 4318—4324
- [25] Koerner H, Price G, Pearce N A, Alexander M, Vaia R A. *Nat. Mater.*, 2004, 3: 115—120
- [26] Leng J S, Wu X L, Liu Y J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 114(4): 2455—2460
- [27] Leng J S, Zhang D W, Liu Y J, Yu K, Lan X. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(11): art. no. 111905
- [28] Hribar K C, Metter R B, Ifkovits J L, Troxler T, Burdick J A. *Small*, 2009, 5(16): 1830—1834
- [29] Zhang H J, Xia H S, Zhao Y. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(3): 845—849
- [30] Liu Y, Boyles J K, Genzer J, Dickey M D. *Soft Matter*, 2011, 8: 1764—1769
- [31] Baer G M, Small W, Wilson T S, Benett W J, Matthews D L, Hartman J, Maitland D J. *Biomed. Eng. Online*, 2007, 6: art. no. 43