

功能材料

界面聚合网状壳体聚氨酯相变微胶囊的制备与性能

辛 成, 陆少锋*, 申天伟, 邢建伟, 宋庆文

(西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 采用界面聚合法, 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 与三官能度的三乙醇胺 (TEA) 为反应单体, 制备了具有高致密性网状交联结构的相变微胶囊。考察了不同芯/壁质量比对微胶囊表面形貌和粒径分布的影响, 以及 TEA 用量对微胶囊表面形貌、化学结构、热稳定性和致密性的影响。结果表明, 所制备微胶囊呈球形分布, 表面完整致密, 当芯/壁质量比 $\geq 2.73 : 1.00$ 时, 微胶囊表面凹陷消失。当芯/壁质量比为 $2.73 : 1.00$, TEA 用量为 3.5 g 时, 所制备微胶囊壳体致密无破损, 具有优良的热稳定性和致密性, 可耐 200 °C 以上高温, 经 120 °C 烘干 6 h 后, 微胶囊的质量损失率为 5.52%。微胶囊的熔融温度 (T_m) 和熔融热焓 (ΔH_m) 分别为 22.5 °C 和 86.37 J/g, 储热性能较好。

关键词: 聚合; 微胶囊; 相变; 聚氨酯; 网状壳体; 制备; 功能材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)07-1121-05

Preparation and Properties of Network Polyurethane Shell Microencapsulated Phase Change Materials *via* an Interfacial Polymerization

XIN Cheng, LU Shao-feng*, SHEN Tian-wei, XING Jian-wei, SONG Qing-wen

(School of Textile science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, Shaanxi, China)

Abstract: Network polyurethane shell microencapsulated phase change materials (MicroPCMs) were successfully prepared by an interfacial polymerization method using isophorone diisocyanate (IPDI) and triethanolamine (TEA) as monomers. The effect of core/shell mass ratio on the surface morphology and particle size distribution of MicroPCMs was investigated. In addition, TEA dosage was varied to investigate its effect on the surface morphology, chemical structure, thermal stability and compactness of MicroPCMs. The results showed that the prepared microcapsules were spherical with smooth and contact surface, and the surface cave of microcapsules disappeared when the core/shell mass ratio was greater than $2.73 : 1.00$. When the core/shell mass ratio was $2.73 : 1.00$, the TEA dosage was 3.5 g, the prepared MicroPCMs had good thermal stability and compactness, which could withstand high temperature of 200 °C, and the mass loss was 5.52% after drying at 120 °C for 6 h. The MicroPCMs had an obviously thermal energy storage performance, and the melting temperature (T_m) and melting enthalpy (ΔH_m) were 22.5 °C and 86.37 J/g, respectively.

Key words: polymerization; microcapsules; phase; polyurethane; network shell; preparation; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (51403169); Shaanxi Provincial Key Laboratory Scientific Research Project (15JS029); Technical Guidance Project of China National Textile and Apparel Council (2016034); Discipline Construction Foundation of Xi'an Polytechnic University

相变微胶囊具有优良的储热性能, 近年来已成 为能源领域研究的热点, 并广泛应用于太阳能^[1]、建

收稿日期: 2017-10-27; 定用日期: 2018-02-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170876

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51403169); 陕西省教育厅重点实验室项目 (15JS029); 中国纺织工业联合会科技指导性项目 (2016034); 西安工程大学重点学科建设资金资助

作者简介: 辛 成 (1993—), 男, 硕士生。联系人: 陆少锋 (1979—), 男, 副教授, 电话: 029-82330176, E-mail: lsf622@163.com。

筑材料^[2-3]、纺织服装^[4-5]及食品包装^[6]等相关领域。

目前, 包覆相变材料的微胶囊主要采用三聚氰胺甲醛树脂^[7-9]和聚脲树脂^[10-11]为壳体, 由于前者不可避免地存在游离甲醛问题, 不利于环境保护, 使其应用受到一定限制。聚脲壳体由于不含有甲醛, 近年来受到越来越多研究人员的关注^[12-14]。但是, 传统的聚脲壳体微胶囊大多采用芳香族二元异氰酸酯 (TDI) 与二元胺反应制得^[15-18], 由于 TDI 反应活性很高, 致使初始反应速率较快, 反应较难控制, 所形成的壳体热稳定性较差。同时, 芳香族异氰酸酯水解时会产生苯胺, 危害人类健康^[19]。脂肪族异氰酸酯由于反应活性相对较低, 可以使壁材在相对平缓的条件下均匀形成, 可有效提高微胶囊的热稳定性和致密性, 同时也不会产生苯胺释放问题。Zhan^[20]等采用脂肪族异氰酸二异氰酸酯 (IPDI) 和乙二胺 (EDA) 聚合形成聚脲结构的囊壁, 将所制得的微胶囊放入蒸馏水中, 进行抗渗透测试。当芯/壁质量比为 3:1 时, 约 200 min 时芯材已经完全泄漏。这可能是由于单体异氰酸酯和二元胺反应形成的囊壁为线型结构, 致使所制备微胶囊热稳定性和致密性较差, 芯材易泄露。

本文以硬脂酸丁酯为芯材, 以反应活性较低的 IPDI 与含有 3 个羟基的三乙醇胺聚合制得具有高致密网状交联结构的相变微胶囊。考察了不同芯/壁质量比对微胶囊表面形貌和粒径分布的影响, 以及 TEA 用量对微胶囊表面形貌、化学结构、热稳定性和致密性的影响。由于所制备的壳体具有网状交联结构, 可以使形成的壳体更加致密, 微胶囊热稳定性提高, 应用范围将会更加广泛。

1 实验部分

1.1 试剂及原料

硬脂酸丁酯: AR, 熔点 18~22 °C, 天津市光复精细化工研究所; 三乙醇胺 (TEA): AR, 天津市致远化学试剂有限公司; 异氰酸二异氰酸酯 (IPDI) 和苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐 (SMAS) 均为工业品, 分别购于广东昊毅化工科技有限公司和美国 Hercules 公司。

1.2 制备

采用界面聚合法制备微胶囊, 制备过程参照文献^[12]。具体制备工艺如下: 在芯/壁质量比为 2.73:1.00 时, 将 30 g 硬脂酸丁酯和 7.5 g IPDI 混合均匀, 倒入含有 1.5 g SMAS 的 200 mL 去离子水中, 在剪切乳化机 7000 r/min 转速下持续乳化 10 min, 得到水包油 (O/W) 型乳液。然后, 将上述乳液转移到三口烧瓶中, 搅拌下, 向体系中加入 10 mL 含有 3.5

g TEA 的水溶液, 并于 40 °C 保温反应 2 h, 然后升温至 70 °C 保温 4 h, 降温出料。产品经过洗涤, 抽滤 3 次后进行干燥处理, 得到微胶囊固体粉末。

1.3 性能测定

1.3.1 表面形貌测定

采用美国 FEI 公司的 Quanta-450-FEG 型扫描电子显微镜对固态相变微胶囊的表面形貌进行观察。

1.3.2 微胶囊粒径测定^[21]

分别统计扫描电镜图片中 250 个左右微胶囊的粒径大小, 通过 Origin 软件进行数据分析处理, 并进行非线性拟合得到微胶囊粒径分布图。

1.3.3 红外光谱分析

使用 Perkin Elmer 公司的 Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪对微胶囊的化学结构进行表征, 波数范围为 500~4000 cm^{-1} , 采用 ATR 方法^[12]测试。

1.3.4 微胶囊相变行为测定

采用瑞士 Mettler Toledo 仪器公司的 DSC I 型差示扫描量热仪对产品相变温度及相变热焓测定。

1.3.5 微胶囊的热重分析

使用瑞士 Mettler Toledo 仪器公司的 TGA II 型热重分析仪测量样品的热稳定性, 升温速度为 10 °C/min, 参比物为 Al_2O_3 , 气氛为 N_2 。

1.3.6 致密性分析^[12]

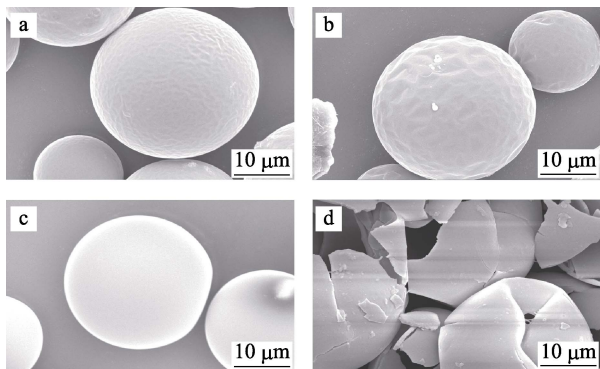
在电子天平上准确称取 1.0 g 干燥后的微胶囊粉末, 平铺于折叠数层的纸上, 置于恒温烘箱中于 120 °C 持续干燥 6 h, 每隔 1 h 称量一次样品质量, 在相同条件下, 将每一样品分别测试 3 次, 求质量平均值及误差。样品的致密性以烘干前后的质量损失率来表示, 质量损失率越低, 致密性越好。

2 结果与讨论

2.1 芯/壁质量比对微胶囊表面形貌的影响

当芯材硬脂酸丁酯用量分别为 10、20、30 和 40 g, 壁材 IPDI 为 7.5 g、TEA 为 3.5 g 时, 芯/壁质量比对微胶囊表面形貌的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, 当芯/壁质量比 < 1.82:1.00 时, 微胶囊的表面有凹陷, 且芯/壁质量比越小, 凹陷越明显。这是因为在反应过程中单体从微胶囊内部穿过囊壁向外扩散反应, 最终形成的聚合物沉积在微胶囊表面形成壳体, 由于单体含量相对较多, 不断向外扩散反应, 壳体较厚, 造成未反应的单体向外扩散比较困难且不均匀, 最终造成聚合物的沉积不均匀, 因此壳体上会出现较多凹陷; 芯/壁质量比为 2.73:1.00 时, 表面凹陷消失。芯/壁质量比为 3.64:1.00 时, 由于芯材含量较多, 形成的壳体较薄, 在外力作用下, 无法维持微胶囊的形状, 因此, 在后续烘

干过程中, 微胶囊易发生破损。



a—0.91 : 1.00; b—1.82 : 1.00; c—2.73 : 1.00; d—3.64 : 1.00

图 1 不同芯/壁质量比对微胶囊表面形貌的影响

Fig. 1 SEM images of microcapsules with different core/shell mass ratio

2.2 芯/壁质量比对微胶囊粒径的影响

当芯材硬脂酸丁酯用量分别为 10、20、30 和 40 g, 壁材 IPDI 为 7.5 g、TEA 为 3.5 g 时, 芯/壁质量比不同时, 所制得微胶囊的粒径分布如图 2 所示。从图 2 可以看出, 当芯/壁质量比越大时, 粒径分布越窄, 峰值越高, 表明微胶囊的粒径分布越均匀, 粒径大小越统一。这是由于芯/壁质量比越大, 混合物中的油相浓度越高, 体系黏度变大, 乳液的稳定性提高, 乳化过程中有利于阻止微胶囊颗粒之间的相互碰撞, 微胶囊的粒径分布均匀。芯/壁质量比越小, 多余的反应单体会自身凝聚成粒径较小的微球^[22], 导致微胶囊的粒径分布不均匀。

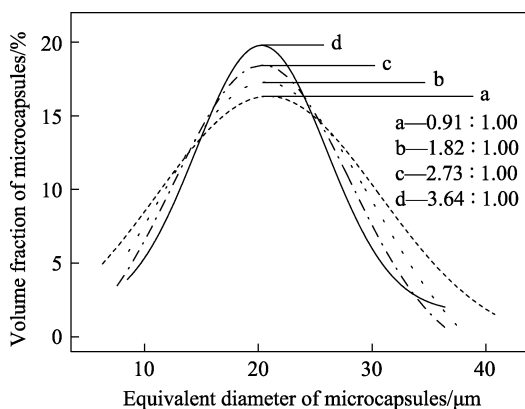


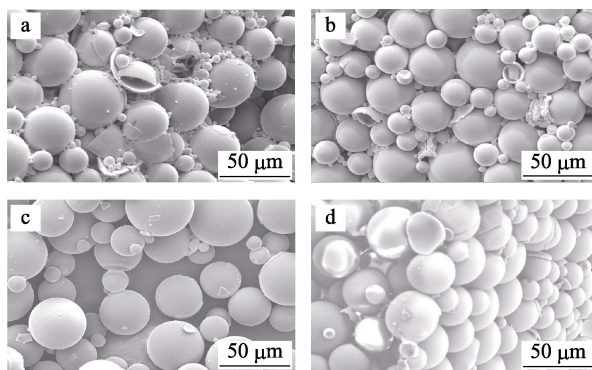
图 2 不同芯/壁质量比对微胶囊粒径的影响

Fig. 2 Particle size distribution of microcapsules with different core/shell mass ratio

2.3 TEA 用量对微胶囊表面形貌的影响

当芯材为 30 g、IPDI 为 7.5 g、TEA 用量不同时, 所制备相变微胶囊的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 微胶囊多数粒径分布在 10~30 μm, 壳体表面光滑无凹陷, 颗粒之间无粘连和缔结现象,

表明所制备的微胶囊壳体对芯材进行了良好的包裹。TEA 用量 < 2.5 g 时, 微胶囊颗粒有部分破损。这是由于 TEA 用量不足, 造成反应不充分, 所形成的壳体对芯材的保护能力较弱, 微胶囊易破损。当 TEA 用量 ≥ 3.5 g 时, 所制备微胶囊颗粒表面完整致密, 呈完整球形分布, 无破损。叶星^[23]等以 IPDI 和二乙烯三胺(DETA)为反应单体制备相变微胶囊, SEM 显示所制备微胶囊壳体表面有较多凹陷, 而本实验所制备微胶囊壳体表面饱满无凹陷, 这可能与所形成壳体的网状结构有关。



a—1.5 g; b—2.5 g; c—3.5 g; d—5.0 g

图 3 TEA 用量对微胶囊表面形貌的影响

Fig. 3 SEM images of microcapsules with different dosage of TEA

2.4 微胶囊的红外光谱分析

FTIR 测试方法是分析微胶囊结构和反应是否充分的重要表征手段, 芯材硬脂酸丁酯、IPDI 和微胶囊(芯壁质量比为 2.73 : 1.00)的 FTIR 图见图 4。微胶囊的 FTIR 曲线中, 在 3340 cm^{-1} 处是 N—H 和 —OH 的伸缩振动峰, 2926、2855 cm^{-1} 处分别为甲基、亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1554 cm^{-1} 处为 N—H 的弯曲振动吸收峰, 1173 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1741 cm^{-1} 处为芯材硬脂酸丁酯 C=O 的伸缩振动吸收峰。以上测试

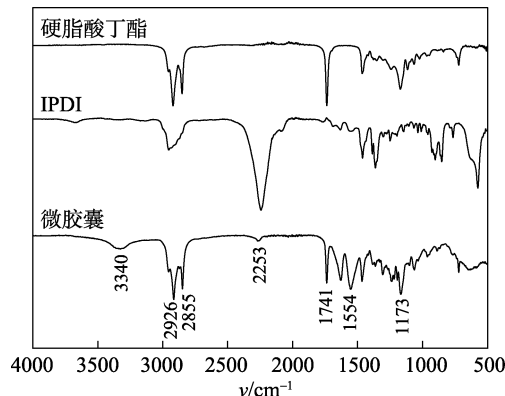


图 4 芯材、IPDI 和微胶囊的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of core material, IPDI and microcapsules

数据表明, 所制备微胶囊是具有硬脂酸丁酯和聚氨酯成分的结构。IPDI 的 FTIR 曲线中, 在 2253 cm^{-1} 处为异氰酸根的特征吸收峰, 反应形成微胶囊后, 在微胶囊的 FTIR 曲线中 2253 cm^{-1} 处表现出较弱的吸收峰, 表明异氰酸根未反应完全, 在反应结束时, 仍有少量的异氰酸根残留。

2.5 微胶囊的相变性能分析

芯材硬脂酸丁酯和相变微胶囊 (芯壁质量比为 2.73 : 1.00) 的 DSC 曲线见图 5。从图 5 可以看出, 两种物质相变曲线相似, 曲线中均只有一个熔融吸热峰和一个结晶放热峰, 说明微胶囊化后芯材的相变行为没有发生改变。纯相变材料硬脂酸丁酯的熔融温度 (T_m) 为 $21.2\text{ }^\circ\text{C}$, 熔融热焓 (ΔH_m) 为 107.94 J/g ; 胶囊化后的 T_m 为 $22.5\text{ }^\circ\text{C}$, ΔH_m 为 86.37 J/g 。由此可以看出, 胶囊化前、后的熔融温度变化不大, 说明微胶囊壳体对芯材的相变温度影响不大, 但是胶囊化后相变材料的热焓明显降低。这是因为胶囊化后, 由于壳体的存在, 造成芯材的质量分数相对降低, 因而使微胶囊的储热密度下降, 相变热焓减小。

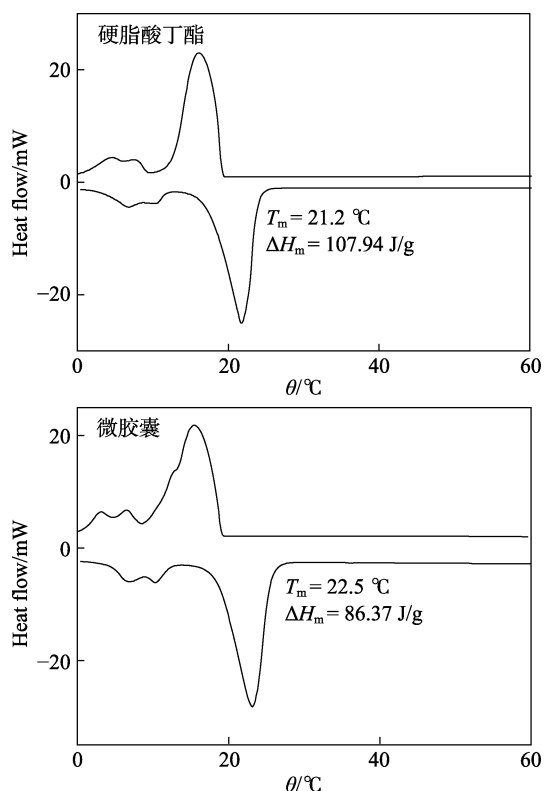


图 5 硬脂酸丁酯和相变微胶囊的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of butyl stearate and microcapsules

2.6 TEA 用量对微胶囊热稳定性的影响

采用热重分析仪对样品的热稳定性进行分析。当芯材为 30 g 、IPDI 为 7.5 g 、TEA 用量不同时, 芯材和所制备微胶囊的热失重曲线见图 6。

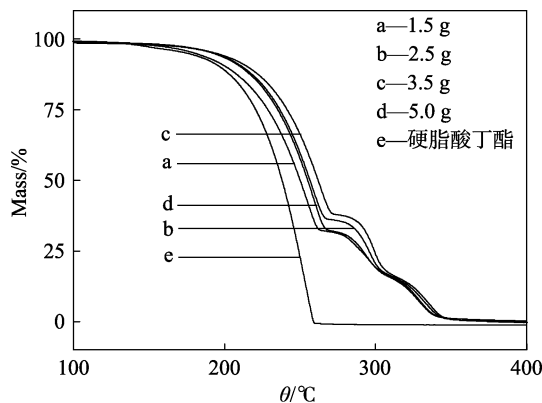


图 6 硬脂酸丁酯和不同 TEA 用量微胶囊的 TG 曲线
Fig. 6 TG curves of butyl stearate and prepared microcapsules with different TEA dosage

由图 6 可见, 芯材硬脂酸丁酯最大失重速率处所对应温度为 $253.8\text{ }^\circ\text{C}$, 并在 $260.7\text{ }^\circ\text{C}$ 完全失重, 微胶囊化后耐热温度均得到提高, 说明囊壁对芯材具有一定的保护作用。微胶囊质量损失分为两个阶段: 在 $150\sim 272.3\text{ }^\circ\text{C}$ 内, 是由纯相变材料硬脂酸丁酯的气化、残余水分的挥发引起的; 在 $272.3\sim 374.5\text{ }^\circ\text{C}$ 内, 是由微胶囊壳体物质在高温下的热分解引起的。另外, 从图 6 还可见, 当芯材硬脂酸丁酯在 $260.7\text{ }^\circ\text{C}$ 完全挥发时, TEA 用量分别为 1.5 、 2.5 、 3.5 和 5.0 g 时制得微胶囊的质量保留率依次为 35.2% 、 45.6% 、 53.8% 和 43.4% , 随着 TEA 用量的增加, 所制备微胶囊的热稳定性先升高后降低。这是因为随着 TEA 用量的增加, 反应体系中有更多的醇羟基与异氰酸根反应, 微胶囊囊壁形成得更加充分, 对芯材进行了较好的包覆, 微胶囊的热稳定性得到提高。但当 TEA 用量增加到 5.0 g 时, 在 $260.7\text{ }^\circ\text{C}$ 的质量保留率降至 43.4% , 说明 TEA 的用量不宜过高, 过高的用量下热稳定性反而下降。所以, TEA 用量为 3.5 g 时, 微胶囊的热稳定性较好。

2.7 TEA 用量对微胶囊致密性的影响

相变微胶囊应具有良好的热稳定性和致密性, 致密性的好坏对其性能起决定性作用。将所制备微胶囊放置于纸上, 于高温下烘干时, 壳体内部的芯材会向纸上发生泄漏, 致使微胶囊质量损失。当芯材为 30 g 、IPDI 为 7.5 g , 将 TEA 用量不同时所制备微胶囊粉末平铺于纸上, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h , 烘干过程中微胶囊的质量损失率如图 7 所示。从图 7 可见, 随着干燥时间的延长, 所制备微胶囊的质量损失率不断增加, 说明在烘干过程中芯材发生了一定程度的泄漏。TEA 用量对所制备微胶囊的致密性有较大影响, 当 TEA 用量为 1.5 、 2.5 、 3.5 和 5.0 g 时, 干燥 6 h 后, 微胶囊的质量损失率分别是 6.24% 、 5.73% 、 5.52% 和 5.97% 。随着 TEA 用量的增加, 烘干后微胶囊的质量损失率先下降后增加, 当 TEA 用

量为 3.5 g 时, 质量损失最低, 致密性最好。

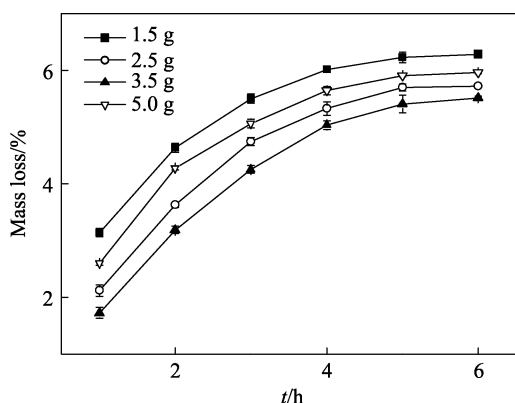


图 7 TEA 用量对微胶囊热稳定性影响

Fig. 7 Thermal stability of microcapsules with different dosage of TEA

3 结论

采用界面聚合法, 以 SMAS 为乳化剂、硬脂酸丁酯为芯材、IPDI 和 TEA 为反应单体, 制备了性能优异的具有网状结构的相变微胶囊, 其在纺织服装、建筑材料和航空航天等领域具有良好的应用前景。

(1) SEM 表明, 当芯/壁质量比为 2.73 : 1、TEA 用量为 3.5 g 时, 所制备微胶囊表面光滑平整, 壳体完整致密。

(2) 粒径分布图表明, 芯/壁质量比越大, 微胶囊的粒径分布越均一。

(3) FTIR 结果显示, 所制备的微胶囊壳体为聚氨酯结构, 并有少量异氰酸根残留。

(4) DSC 结果表明, 所制备微胶囊具有优良的储热性能, 胶囊化后相变行为不受影响。

(5) 单体 TEA 用量对微胶囊热稳定性和致密性有较大影响, 当 TEA 用量为 3.5 g 时, 微胶囊的致密性和热稳定性最好。

参考文献:

[1] Xu B, Li P W, Cholik C. Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: A review to recent developments[J]. *Applied Energy*, 2015, 160: 286-307.

[2] Alva G, Lin Y X, Liu L K, *et al.* Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: a review[J]. *Energy and Buildings*, 2017, 144: 276-294.

[3] Jayalath A, Nicolas R S, Sofi M, *et al.* Properties of cementitious mortar and concrete containing micro-encapsulated phase change materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 120: 408-417.

[4] Iqbal K, Sun D M. Development of thermos-regulating polypropylene fiber containing microencapsulated phase change materials[J]. *Renewable Energy*, 2014, 71(11): 473-479.

[5] Sarier N, Onder E. Organic phase change materials and their textile application: An overview[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 540(14):

7-60.

[6] Chalco-Sandoval W, Fabra M J, López-Rubio A, *et al.* Use of phase change materials to develop electrospon coating of interest in food packaging applications[J]. *Journal of Food Engineering*, 2017, 192: 122-128.

[7] Li Qingdan (李庆丹), Zhu Dongmei (朱冬梅), Li Jiaojiao (李娇娇), *et al.* Preparation and phase change properties of paraffin microcapsules[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2011, 28(1): 10-13.

[8] Wang H P, Yuan Y C, Rong M Z, *et al.* Microencapsulation of styrene with melamine-formaldehyde resin [J]. *Colloid & Polymer Science*, 2009, 287(9): 1089-1097.

[9] Liu Xing (刘星), Liu Hongyan (刘红研), Wang Shujun (汪树军). Encapsulation and thermal performance of paraffin shape-stabilized phase change materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2006, 23(1): 8-11.

[10] Giro-paloma J, Martinez M, Cabeza L F, *et al.* Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 1059-1075.

[11] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Farid M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31(2): 531-542.

[12] Lu S F, Shen T W, Xing J W, *et al.* Preparation and characterization of cross-linked polyurethane shell microencapsulated phase change materials by interfacial polymerization [J]. *Materials Letters*, 2017, 295(10): 2061-2067.

[13] Zhang Yao (张姚), Zhao Di (赵迪), Jiao Xin (焦鑫), *et al.* Fabrication and characterization of microcapsulated dementholized peppermint oil with polyurea shell[J]. *Acta Polymerrica Sinica (高分子学报)*, 2016, (1): 46-52.

[14] Guo J B, Zhang J M, Zhang Q, *et al.* Fabrication of cholesteric liquid crystal microcapsulates by interfacial polymerization and potential as photonic materials[J]. 2013, 3(44): 21620-21627.

[15] Siddhan P, Jassal M, Agrawal A K. Core content and stability of *n*-octadecane-containing polyurea microencapsules produced by interfacial polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(2): 786-792.

[16] Cho J S, Kwon A, Cho C G. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system[J]. *Colloid & Polymer Science*, 2002, 280(3): 260-266.

[17] Zou G L, Lan X Z, Tan Z C, *et al.* Microencapsulation of *n*-hexadecane as a phase change material in polyurea [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, 20(1): 90-93.

[18] Wang Xuan (王轩), Zhu Jinhua (朱金华), Wang Zixiao (王紫潇). Effect of core preparation conditions on the performance of paraffin microcapsules in polyurea[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2016, 32(5): 124-129.

[19] Zhang H Z, Wang X D. Synthesis and properties of microencapsulated *n*-octadecane with polyuria shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(8): 1366-1376.

[20] Zhan S P, Chen S H, Chen L, *et al.* Preparation and characterization of polyuria microencapsulated phase change material by interfacial polycondensation method[J]. *Powder Technology*, 2016, 292: 217-222.

[21] Wang Junhua (王俊华). Preparation of controlled-release, skin-care microcapsules and their applications to fabrics [D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2008.

[22] Duan Wuhai (段武海). Microencapsulation of PEG energy-storage phase change material and analysis of its morphology and properties [D]. Shanghai: Donghua Univresity (东华大学), 2007.

[23] Ye Xing (叶星), Chen Yan (陈艳), Chen Dazhu (陈大柱). Synthesis and thermal-storing properties of anti-yellowing microencapsulated *n*-octadecane with polyurea shells[C]// Academic of National Polymer Materials Science and Engineering Conference. Wuhan: Wuhan Institute of Technology Press (武汉工程大学出版社), 2012, 991-992.