

# 聚氨酯网状相变微胶囊的制备 及在棉织物上的应用

辛 成, 陆少锋\*, 申天伟, 张永生, 肖超鹏

(西安工程大学纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:**以相变材料硬脂酸丁酯为芯材, 异氰脲酮二异氰酸酯(IPDI)和三乙醇胺(TEA)为反应单体, 采用界面聚合法制备聚氨酯网状相变微胶囊, 通过涂层法将微胶囊整理到棉织物上。对相变微胶囊的表面形貌、化学结构和热稳定性进行表征, 优化了整理工艺, 对比了整理织物前后的表面形貌, 研究了整理后织物的耐水洗性、储热性能和调温效果。结果表明, 微胶囊表面光滑致密、无凹陷, 制得的微胶囊壳体具有聚氨酯结构, 在 260℃ 芯材完全失重时, 微胶囊的保留率为 53.8%, 热稳定性较好; 当整理织物为 3.5 g、微胶囊和粘合剂均为 1.0 g 时, 耐水洗性较好, 储热明显, 调温效果优良。

**关键词:**微胶囊; 相变材料; 聚氨酯; 网状; 整理; 调温织物

**中图分类号:**TQ323.8; TS195

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)08-0126-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.08.027

## Preparation of polyurethane-based netlike phase change microcapsule and its application on cotton fabrics

XIN Cheng, LU Shao-feng\*, SHEN Tian-wei, ZHANG Yong-sheng, XIAO Chao-peng

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

**Abstract:** Netlike polyurethane-based phase change microcapsules are prepared via interfacial polymerization, using phase change material butyl stearate as core material, isophorone diisocyanate (IPDI) and triethanolamine (TEA) as monomers. The prepared microcapsules are finished on cotton fabrics through coating finishing method. Surface morphology, chemical structure and thermal stability of the phase change microcapsules are characterized and the fabric finishing process is optimized. The surface morphologies of finished fabrics are compared before and after the finishing. The washing durability, heat storage performance and temperature monitor effect of finished fabrics are also studied. Study results show that the microcapsule has a smooth and dense surface without any concave. The prepared polyurethane shell of microcapsule has a structure same as polyurethane. The microcapsule retention rate is still 53.8% when the core material has lost completely its weight at 260℃, representing a good thermal stability. The finished fabrics exhibit high water washing resistance, obvious heat storage ability and excellent thermostat effect when the amount of fabrics to be finished is 3.5 g and both the dosages of microcapsule and binder are 1.0 g.

**Key words:** microcapsule; phase change material; polyurethane; netlike; finishing; thermostat fabrics

相变材料能够在一定温度范围内发生相变<sup>[1-2]</sup>, 具备特有的储放热性能, 在应用过程中可以达到节能的效果<sup>[3-4]</sup>。纯相变材料在使用过程中存在易挥发、具有腐蚀性和与基体材料结合等问题<sup>[5-6]</sup>, 因而应用受到极大限制。相变微胶囊是将相变材料包裹起来, 使相变材料与外界环境隔离, 从而对相变材料起到保护作用<sup>[7-8]</sup>。相变微胶囊的制备方法主要有化学法中的原位聚合<sup>[9-11]</sup>和界面聚合法<sup>[12-14]</sup>, 由于原位聚合过程中不可避免地存在游离甲醛问题, 对环境造成污染, 因此应用受到一定局限。界面聚合法由于不含甲醛而得到推广<sup>[15]</sup>, 目前

通过界面聚合法制备微胶囊较多是以 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)和二乙烯三胺(DETA)为反应单体制备的<sup>[16-19]</sup>, 但 TDI 反应活性较高, 反应速率不易控制, 所制得的壳体渗透性高, 致密性和稳定性较差, 且 TDI 水解会产生苯胺, 危害人类健康<sup>[20]</sup>。

因此, 笔者以反应活性较低的异氰脲酮二异氰酸酯(IPDI)和具有三官能度的三乙醇胺(TEA)为反应单体制备具有聚氨酯网状结构的相变微胶囊, 由于 IPDI 较 TDI 活性较低, 反应速率易控制, 且三官能度的 TEA 和 IPDI 反应会形成具有网状结构的壳体, 因此壳体的致密性和稳定性得到改善, 将所制

收稿日期: 2018-03-08; 修回日期: 2018-06-09

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); 西安工程大学学科建设资金资助; 中国博士后科学基金面上资助项目(2017M622620)

作者简介: 辛成(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事功能高分子材料的研究, xc6193@126.com; 陆少锋(1979-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子材料及智能纺织品的研究, 通讯联系人, lsf622@163.com。

得的聚氨酯网状微胶囊整理到织物上,可以赋予织物调温效果,极大地改善了纺织品的热舒适性能。

## 1 试验部分

### 1.1 实验材料

织物:市售纯棉织物,面密度为 260 g/m<sup>2</sup>;硬脂酸丁酯,分析纯,熔点 18~22℃,天津市致远化学试剂有限公司生产;三乙醇胺(TEA),分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)和苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐(SMAS),均为工业品,分别为广东昊毅化工科技有限公司和美国 Hercules 公司生产;粘合剂、柔软剂和增稠剂,上海伊纯实业限公司生产。

### 1.2 相变微胶囊的制备工艺

以硬脂酸丁酯为芯材,异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)和三乙醇胺(TEA)为单体,采用界面聚合的方法制备聚氨酯壳体,具体制备工艺如下:首先将 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 7 000 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,在不断搅拌下分别向体系中加入 10 mL 3.5 g TEA 水溶液,并于 40℃ 保温反应 2 h,然后升温至 70℃ 保温 4 h,降温出料。所制备产品连续洗涤、抽滤 3 次后进行干燥处理得到微胶囊固体粉末。

### 1.3 织物的整理工艺

将 1.0 g 微胶囊粉末、1.0 g 粘合剂、1.0 g 柔软剂和 1.0 g 增稠剂混合,配成微胶囊整理液,然后把织物剪成 3.5 g 大小相近的布样,清洗晾干后待用。采用直接涂层法将配制好的整理液均匀涂在布样上,然后在 70℃ 烘干,再在 150℃ 条件下焙烘 5 min,最后水洗,晾干。

### 1.4 测试及表征

#### 1.4.1 红外光谱分析

利用 Perkin Elmer 公司生产的 Spectrum Two 型傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR)对所制备微胶囊的化学结构进行表征,波数范围为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>,采用 ATR 方法进行测试。

#### 1.4.2 微胶囊的热重分析

利用瑞士梅特勒仪器公司生产的 TGA2 型热重分析仪(TG)测量微胶囊样品的热稳定性,升温速率为 10℃/min,参比物为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,气氛为 N<sub>2</sub>。

#### 1.4.3 表面形貌测定

利用美国 FEI 公司的 Quanta-450-FEG 型扫描

电子显微镜对固态相变微胶囊及整理织物的表面形貌进行观察。

#### 1.4.4 织物的增重率(G)的测定

以整理前后织物的质量变化计算织物的增重率:

$$G = [(G_2 - G_1)/G_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中:G<sub>1</sub> 为整理前织物的质量;G<sub>2</sub> 为整理后织物的质量。

#### 1.4.5 耐水洗性能的测定

根据 GB/T 8629—2001《纺织品试验用家庭洗涤干燥程序》标准进行测定。

#### 1.4.6 相变行为的测定

利用瑞士 Mettler Toledo 仪器公司生产的 DSC1 型差示扫描量热仪(DSC)对微胶囊和整理织物的相变温度及相变热焓进行测定。

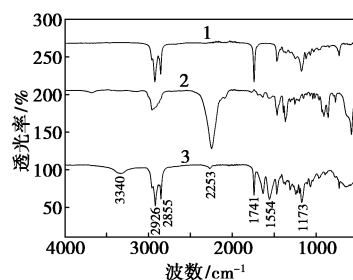
#### 1.4.7 织物调温性能测试

将整理织物和未整理织物同时放于 40℃ 的环境中,保温 30 min,然后放到 10℃ 的环境中,使用数字点温计采集织物表面温度,每隔 50 s 记录 1 次,并绘制降温曲线。利用同样方法将整理和未整理织物放于 10℃ 恒温环境中保温 30 min,然后放于 40℃ 的环境中,再次记录织物表面的温度,绘制升温曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相变微胶囊结构分析

芯材、IPDI 和微胶囊的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 中谱线 1 可以看出,在 2 926、2 855 cm<sup>-1</sup> 处分别为甲基、亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰,1 741 cm<sup>-1</sup> 处为芯材硬脂酸丁酯 C=O 键伸缩振动吸收峰,1 554 cm<sup>-1</sup> 处为 N—H 键的弯曲振动吸收峰,1 173 cm<sup>-1</sup> 处为氨基甲酸酯中 C=O 键的伸缩振动吸收峰。图 1 谱线 3 中,3 340 cm<sup>-1</sup> 处是 N—H 键



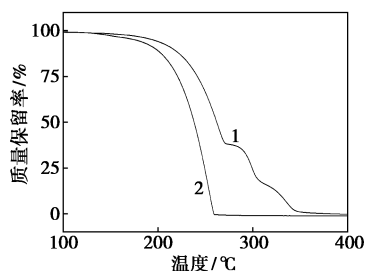
1—芯材硬脂酸丁酯;2—IPDI;3—微胶囊

图1 芯材硬脂酸丁酯、IPDI 和微胶囊的红外光谱图

和—OH 的伸缩振动峰。图 1 谱线 2 中,在  $2\ 253\ \text{cm}^{-1}$  处为异氰酸根的特征吸收峰,以上测试数据表明所制备微胶囊是以硬脂酸丁酯为芯材,聚氨酯为壳体的结构。在反应结束形成微胶囊后,图 1 谱线 3 中  $2\ 253\ \text{cm}^{-1}$  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。

## 2.2 热稳定分析

相变微胶囊和纯芯材硬脂酸丁酯的热稳定曲线图如图 2 所示。由图 2 中曲线 2 可以看出,纯芯材硬脂酸丁酯的最大失重温度为  $253.8^\circ\text{C}$ ,且在  $260.7^\circ\text{C}$  完全失重。由图 2 中曲线 1 可以看出,微胶囊质量随温度变化可分为 2 个阶段:第 1 阶段在  $150\sim 272.3^\circ\text{C}$  范围内,由纯相变材料硬脂酸丁酯的气化、残余水分的挥发引起的;第 2 阶段在  $272.3\sim 374.5^\circ\text{C}$  范围内,微胶囊壳体物质在高温条件下的热分解造成了微胶囊的质量损失。另外,当芯材全部损失时,微胶囊的质量保留率为  $53.8\%$ ,这是由于所制备的网状壳体对芯材起到了很好的保护作用。

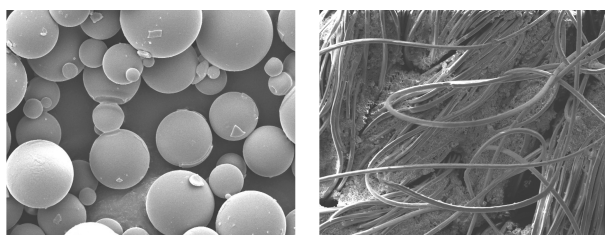


1—微胶囊;2—芯材

图 2 芯材硬脂酸丁酯和微胶囊的热重曲线图

## 2.3 微胶囊及整理织物的表面形貌

制得的微胶囊和整理织物的表面形貌如图 3 所示。由图 3(a)中可以看出,微胶囊多数粒径分布在  $10\sim 30\ \mu\text{m}$  范围,表面完整致密,呈球形分布,无凹陷,形貌较好,这是由于所形成壳体具有一定的网状结构,受到外力后微胶囊不易发生变形。由图 3(b)可以看出,经过涂层整理后的纤维之间吸附了较多的微胶囊,表明成功制备出了蓄热调温织物。



(a) 相变微胶囊

(b) 整理后的织物

图 3 微胶囊及整理后织物的表面形貌

## 2.4 微胶囊质量对织物增重率的影响

织物上的微胶囊质量越高,织物的储热性能越好,但微胶囊质量过大,会造成织物的手感较差,在后续的使用过程中,影响织物的质感。为确定微胶囊最佳的用量,当黏合剂质量为  $1.0\ \text{g}$  时,探究微胶囊质量对织物增重率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,相变微胶囊的质量越大,织物的增重率越大。微胶囊的质量为  $1.0\ \text{g}$  时,织物的增重率为  $26.87\%$ ;当微胶囊的质量为  $1.2\ \text{g}$  时,织物的手感明显变差,因此,微胶囊质量以  $1.0\ \text{g}$  为宜。

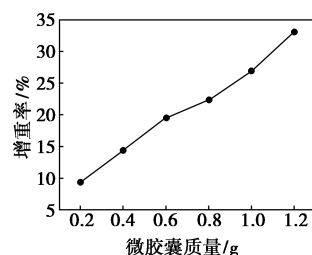


图 4 微胶囊质量对织物增重率的影响

## 2.5 黏合剂质量对织物增重率的影响

黏合剂对微胶囊颗粒向织物组织内部的转移起到了良好的帮助作用,黏合剂的质量越高,微胶囊在织物上的固着效果越好,当微胶囊质量为  $1.0\ \text{g}$  时,黏合剂质量对织物水洗 1 次后增重率的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,黏合剂质量从  $0.2\ \text{g}$  增加到  $1.2\ \text{g}$  时,织物的增重率随黏合剂的质量的增大而增大,这是由于黏合剂的存在对在织物上的微胶囊颗粒起到了良好的固着作用。当黏合剂超过  $1.0\ \text{g}$  后,用量接近饱和,织物的增重率变化不大,因此,黏合剂质量为  $1.0\ \text{g}$  为宜。

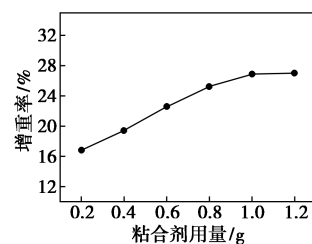


图 5 黏合剂质量对织物增重率的影响

## 2.6 黏合剂质量对织物耐洗性的影响

整理后织物的耐洗性决定了织物蓄热性能的持久性,黏合剂质量越高,整理织物的耐洗性越好,当微胶囊质量为  $1.0\ \text{g}$  时,黏合剂质量对织物水洗 6 次后微胶囊的残留率的影响如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着黏合剂质量的增加,微胶囊的残留率增大,耐洗性不断提高,这是因为所制备微胶囊与织物

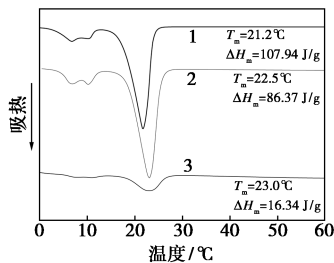
之间没有直接亲和力,需要靠黏合剂的黏合作用才能将微胶囊固着在所整理织物的表面,黏合剂质量为 1.0 g 时,微胶囊的残留率已达到 90% 以上,织物的耐洗性良好。

表 1 黏合剂质量对水洗后织物上微胶囊残留率的影响

黏合剂质量/g	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
水洗 6 次后微胶囊保留率/%	57.8	64.6	75.9	87.4	90.1	93.7

## 2.7 储热性能

纯芯材、微胶囊和整理织物水洗 6 次后的 DSC 曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,芯材、微胶囊和整理织物的熔融温度分别为 21.2、22.5℃ 和 23.0℃,温度逐渐升高,这是因为壳体和织物的存在对温度的传递起到滞后的作用,但变化不大。但熔融热焓变化较大,纯芯材的热焓为 107.94 J/g,此时芯材质量分数为 100%,因此热焓较高,而微胶囊的热焓为 86.37 J/g,热焓的减少是因为所制备的微胶囊中,壳体的存在导致芯材的质量分数相对减少,储热性能下降,当微胶囊整理到织物上时,织物的存在导致芯材质量分数相对再一次减少,此时热焓降低至 16.34 J/g,但仍具有一定的储热性能。



1—纯芯材;2—微胶囊;3—整理织物

图 6 试样的 DSC 曲线

## 2.8 织物调温性能

织物的调温性能是表征整理织物在实际应用过程的蓄热效果。由于微胶囊的存在,当温度升高或者降低过程中,整理织物上的温度会存在延迟,这是因为当外界温度发生变化时,首先微胶囊会进行吸放热,对织物起到一定的保温作用,随后织物的温度才会逐渐发生变化。采用数字点温计对经微胶囊整理和未整理的织物分别在降温 and 升温过程中进行温度测定,并绘制出时间-温度曲线,如图 7 所示。由图 7 可以看出,织物在降温或升温过程中,曲线的斜率越大,温度变化的速率越快,调温效果越差,而相变微胶囊的存在,会延缓织物温度变化的速率,散发或者吸收的热量通过相变材料会进行暂时的补充,

因而温度的变化速率会减缓。未经过微胶囊整理的织物温度曲线的斜率变化较大,温度变化速率较快,而通过微胶囊整理后的织物温度变化速率明显减缓,说明织物上的微胶囊对温度的变化有延缓的效果,所整理的织物显示出了优异的调温性能。

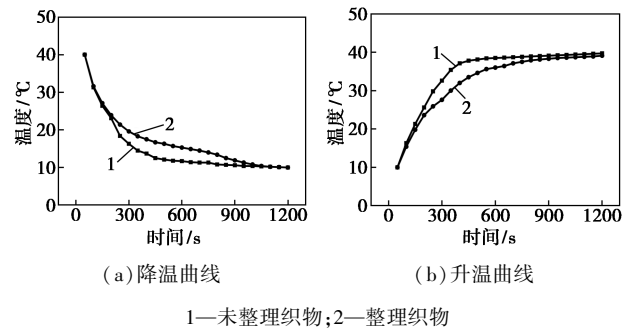


图 7 未整理和整理织物温度变化曲线

## 3 结论

(1) 采用 IPDI 和 TEA 为反应单体制备聚氨酯网状结构的微胶囊,制得的微胶囊表面光滑致密、轮廓清楚且成球形分布,微胶囊的稳定性优良。

(2) 涂层整理工艺中,织物为 3.5 g,微胶囊和黏合剂的质量均为 1.0 g 时,微胶囊的残留率相对较高,织物的手感较好。

(3) 在最优的工艺条件下,经微胶囊整理后的织物水洗 6 次后,微胶囊在织物上的残留率可达 90% 以上,熔融热焓为 16.34 J/g,织物具有优良的储热性能,实际调温效果明显。

## 参考文献

- [1] 冷光辉,曹惠,彭浩,等.储热材料研究现状及发展趋势[J].储能科学与技术,2017,6(5):1058-1075.
- [2] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 庄秋虹,张正国,方晓明.微/纳米胶囊相变材料的制备及应用进展[J].化工进展,2006,25(4):388-391.
- [6] 赖茂柏,孙蓉,吴晓琳,等.界面聚合法包覆石蜡制备微胶囊复合相变材料[J].材料导报,2009,23(22):62-64.

(下转第 131 页)

1,8-辛二醇,分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产;高纯氮气,纯度>99.99%;乙酰丙酮锂,分析纯,阿法埃莎(中国)化学有限公司生产;二氯甲烷、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

乌氏黏度计:毛细管内径为0.3~0.4 mm,上海市玻璃器皿二厂生产;万能材料试验机,MTS System,深圳新三思技术有限公司生产;核磁分析( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ )仪,AVANCE 500型,德国Burker仪器公司生产;差示扫描量热(DSC)仪,Q200 DSC型,美国TA公司生产;热重(TG)分析仪,DSC-TGA Q600型,美国Simultaneous公司生产;动态力学性能测试仪,DMA Q800型,美国TA公司生产。

## 1.2 合成方法

将提纯后的DPC、IS、脂肪族二醇以及 $1.1 \times 10^{-3}$  mol/mol 二醇催化剂按一定比例加入聚合反应釜中。预聚阶段:在氮气氛围下搅拌升温,预聚温度为 $120^\circ\text{C}$ ,预聚压力为0.06 MPa,反应时间为45 min。缩聚阶段:逐渐升温至缩聚温度 $200^\circ\text{C}$ ,体系压力调至0.2 kPa,反应30 min得到产品。所制备的产品直接用于结构和性能表征。

## 1.3 性能测试

特性黏度测定:配制一定浓度PIC的二氯甲烷溶液,在 $25^\circ\text{C}$ 的恒温水浴下,用毛细管内径为0.3~

0.4 mm的乌氏黏度计测定特性黏度 $[\eta]$ 。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 测试条件:以氘代氯仿为溶剂,分别用500 MHz的氢谱和400 MHz的碳谱进行分析。

TGA测试条件:在 $\text{N}_2$ 氛围中,气体的体积流量为150 mL/min,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升温至 $700^\circ\text{C}$ 。

DSC测试条件:准确称取5 mg样品于铝制坩埚中,在 $\text{N}_2$ 氛围下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温,从室温扫描至 $200^\circ\text{C}$ ,恒温5 min;再以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 $0^\circ\text{C}$ ,最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $200^\circ\text{C}$ ,进行二次升温。

力学性能测试:拉伸测试按照GB/T 528—2009中所述的方法进行测试,测试速度为50 mm/min,测试结果取5次测量数据的平均值。

动态力学性能测试:采用单悬臂梁模式,频率为1 Hz,振幅为25  $\mu\text{m}$ ,温度为 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚碳酸酯PIAC的合成

在LiAcac的催化作用下,通过1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇等几种脂肪族直链二醇(AD)分别与异山梨醇(IS)单体和碳酸二苯酯(DPC)单体熔融缩聚合成不同的共聚碳酸酯产品PIAC。所得共聚物的特性黏数如表1所示。

(上接第129页)

- [7] 魏堃,马磊.化学法制备相变材料微胶囊的研究进展[J].现代化工,2014,34(10):72-75.
- [8] 师欢,王毅,冯辉霞,等.微胶囊相变材料研究进展[J].应用化工,2013,42(1):122-127.
- [9] Huang D W, Wang H M. Phase change materials of microcapsules containing paraffin[J]. Advanced Materials Research, 2012, 482-484: 1596-1599.
- [10] Zhang X X, Tao X M, Yick K L, et al. Structure and thermal stability of microencapsulated phase-change materials[J]. Colloid & Polymer Science, 2004, 282(4): 330-336.
- [11] Choi J K, Lee J G, Kim J H, et al. Preparation of microcapsules containing phase change materials as heat transfer media by in-situ polymerization[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2001, 7(6): 358-362.
- [12] Zhan S, Chen S, Chen L, et al. Preparation and characterization of polyurea microencapsulated phase change material by interfacial polycondensation method[J]. Powder Technology, 2016, 292: 217-222.
- [13] Wei J, Li Z, Liu L, et al. Preparation and characterization of novel polyamide paraffin MEPCM by interfacial polymerization technique[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(6): 4588-4593.
- [14] Liu C H, Yu X. Microencapsulation of biobased phase change material by interfacial polycondensation for thermal energy storage applications[J]. Journal of Biobased Materials & Bioenergy, 2013, 7(3): 331-335.
- [15] Lu S, Shen T, Xing J, et al. Preparation, characterization, and thermal stability of double-composition shell microencapsulated phase change material by interfacial polymerization[J]. Colloid & Polymer Science, 2017, 295(10): 2061-2067.
- [16] 陆少锋,申天伟,宋庆文,等.柔性聚脲壳体微胶囊相变材料的制备与表征[J].化工新型材料,2017,45(8):75-77.
- [17] 王轩,朱金华.芯材表面修饰法制备聚脲石蜡相变微胶囊及其表征[J].高分子材料科学与工程,2014,30(1):131-135.
- [18] Siddhan P, Jassal M, Agrawal A K. Core content and stability of n-octadecane-containing polyurea microcapsules produced by interfacial polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(2): 786-792.
- [19] 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.
- [20] Zhang H, Wang X. Synthesis and properties of microencapsulated n-octadecane with polyurea shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, 93(8): 1366-1376. ■