

DOI: 10.13475/j.fzxb.20170700206

卟啉铁/双氧水体系 在棉织物低温催化漂白中的应用

黄益¹, 李思琪¹, 阮斐斐², 李博¹, 邵建中¹

(1. 浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 浙江 杭州 310018;

2. 日华化学(中国)有限公司, 浙江 杭州 311231)

摘要 针对传统碱氧漂白加工过程中的能耗、污染及织物强力损失等问题, 将仿酶型金属化合物卟啉铁作为新型低温漂白催化剂应用于棉织物双氧水低温漂白加工。采用单因素和正交试验方法研究了催化剂质量浓度、pH值、双氧水质量浓度、漂白温度及漂白时间等工艺因素对低温漂白后棉织物白度和拉伸断裂强力指标的影响。研究表明: 在卟啉铁质量浓度为0.001 g/L、30%双氧水质量浓度为2 g/L、漂白温度为60℃、pH值为12及漂白时间为45 min的条件下, 漂白后棉织物的白度可达75.02%, 强力保留率为91.9%, 其白度高于常规碱氧漂白和四乙酰乙二胺(TAED)活化漂白工艺, 断裂强力优于常规碱氧漂白工艺但低于TAED活化漂白工艺。

关键词 棉织物; 低温漂白; 催化剂; 卟啉铁

中图分类号: TS 192.5 文献标志码: A

Application of porphyrin iron/H₂O₂ system in low temperature bleaching of cotton fabrics

HUANG Yi¹, LI Siqi¹, RUAN Feifei², LI Bo¹, SHAO Jianzhong¹

(1. *Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China*; 2. *NICCA Chemical (China) Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 311231, China*)

Abstract In view of the problems of energy consumption, environmental pollution and fabric strength loss during the conventional oxygen-alkali bleaching, biomimetic metal complex porphyrin iron was used as a catalyst in low temperature peroxide bleaching of cotton fabric. The influences of catalyst concentration, pH value, H₂O₂ concentration, bleaching temperature and time on the whiteness and tensile strength index of the treated fabric were investigated by single factor and orthogonal tests. The optimized parameters are as followed: mass concentration of porphyrin iron is 0.001 g/L, mass concentration of 30% H₂O₂ is 2 g/L, and bleaching at 60℃ for 45 min with a pH value of 12. The treated cotton fabric achieves the whiteness of 75.02%, which is higher than that in conventional oxygen-alkali bleaching and tetraacetyl ethylenediamine (TAED) activation bleaching process. The tensile strength of the treated cotton fabric is 91.9%, which is better than that in conventional alkaline oxygen bleaching process, but lower than that in the TAED activation bleaching process.

Keywords cotton fabric; low temperature bleaching; catalyst; porphyrin iron

漂白是提高织物后续染色、整理和服用等性能的必要步骤。传统碱氧漂白工艺虽能获得较好的织物白度,但高温、高碱的极端条件不仅引起能耗及污染问题,而且易造成织物损伤。由于双氧水在低温

下分解缓慢,若要实现织物的低温漂白,需配合双氧水低温漂白助剂来实现。目前,纺织品低温漂白助剂根据其作用机制主要分为低温活化漂白和低温催化漂白2类。

收稿日期: 2017-07-01

修回日期: 2018-02-20

第一作者简介: 黄益(1986—)男,讲师,博士。主要研究方向为生态染整技术。

通信作者: 邵建中, E-mail: jshao@zstu.edu.cn。

双氧水活化漂白体系开发较早,其原理是活化剂与过氧化氢碱催化产物 HOO^- 漂白能力强于双氧水的过氧酸,从而实现在低温下的有效漂白^[1-2]。目前较为成熟的双氧水低温漂白活化剂有:四乙酰乙二胺(TAED)、壬酰氧苯磺酸钠(NOBS)、阳离子型N-酰基内酰胺类化合物(如TBCC、THCTS)以及甜菜碱衍生物两性型化合物等^[3-4],部分产品已在欧美洗涤剂中得到了应用。低温催化漂白中的生物酶催化主要基于酶反应的高效性、专一性及条件温和的优点,在低温条件下高效催化双氧水实现常温漂白。漆酶、锰过氧化物酶和木素氧化酶等目前已应用于纸浆漂白工业^[5-6]。然而,由于生物酶来源有限、稳定性差、产物分离、提纯工艺繁复,其实际应用受到限制。近年来,金属配合物“仿酶催化”双氧水的研究引起了纺织界的广泛关注^[7-8],一些金属酞菁配合物、希夫碱金属配合物及多胺金属配合物等被合成、开发并尝试应用于纺织品的低温催化漂白^[9-11]。

卟啉铁是一种由4个吡咯环上的氮原子与1个亚铁离子配位结合的卟啉结构小分子,其具有以大 π 键电子共轭体系及以铁原子价态变化为基础的氧化还原性质,在仿生催化氧化^[12]、电化学^[13]等方面已有报道,但在纺织品漂白前处理加工中仍鲜有研究。本文以卟啉铁/双氧水体系为研究对象,探讨了卟啉铁质量浓度、双氧水质量浓度、漂白温度、pH值以及时间等工艺因素对漂白后棉织物白度和拉伸断裂强力的影响,以期新型棉织物低温漂白催化剂的开发和应用提供理论参考。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

织物:纯棉平纹坯布,市售。

试剂:卟啉铁(分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司);TAED(工业级,浙江金科化工股份有限公司);精练剂L400EZ、稳定剂PLC-4500Z、渗透剂SM-32EZ(工业级,日华化学(中国)有限公司);30%双氧水(分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司);碳酸氢钠、碳酸钠、磷酸氢二钠、氢氧化钠(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司)。

主要仪器:US560-02型数显恒温水浴锅(台湾Rapid公司),KQ-250DB型超声波清洗机(昆山超声仪器有限公司),DataColor 600型测配色仪(美国Datacolor公司),Instron 2365型万能拉伸试验机(美国Instron公司),AL204电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 棉织物精练处理

配制精练剂质量浓度为2 g/L、氢氧化钠质量浓度为2 g/L、浴比为1:20的精练液,将平纹棉坯布置于精练液中在95℃的恒温水浴中处理60 min。精练前坯布CIE白度为7.32%,强力为672.5 N,精练后CIE白度为32.35%,强力为650.8 N。

1.2.2 棉织物低温催化漂白

配制渗透剂质量浓度为2 g/L、稳定剂质量浓度为2 g/L以及一定量的双氧水和卟啉铁溶液于锥形瓶中,调节pH值后将精练后的布样置于漂白液中,在设定温度的恒温水浴中处理一定时间。完成漂白后取出,经冷水洗涤、烘干后待测。

1.2.3 棉织物传统碱氧漂白

棉织物传统碱氧漂白配方及工艺:30%双氧水质量浓度为4 g/L,渗透剂质量浓度为2 g/L,稳定剂质量浓度为2 g/L,温度为95℃,pH=11,浴比为1:30,时间为60 min。

1.2.4 棉织物活化漂白

TAED活化漂白配方及工艺:30%双氧水质量浓度为6 g/L,TAED与双氧水量比为1:2,渗透剂质量浓度为2 g/L,稳定剂质量浓度为2 g/L,碳酸钠质量浓度为2 g/L,温度为70℃,浴比为1:30,时间为30 min^[14]。

1.3 测试方法

1.3.1 白度

按照GB/T 8424.2—2001《纺织品色牢度试验 相对白度的仪器评定方法》测定织物白度(CIE)。试样经2次对折后用测配色仪测试4次取平均值。

1.3.2 断裂强力

按照GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》测定织物的断裂强力,试样测试5次后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 卟啉铁质量浓度对漂白效果的影响

催化剂是实现织物双氧水低温漂白的关键组分,因此首先探究卟啉铁质量浓度对低温漂白棉织物白度和强力的影响,结果如图1所示。由图1(a)可知,随着催化剂质量浓度的提高,漂白后棉织物的白度呈现先增加后不断下降的趋势,而棉织物的断裂强力整体上稍有提高。在卟啉铁与双氧水的催化反应过程中,卟啉铁中心低价铁离子首先被 H_2O_2 氧化成高价($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$),并与 H_2O_2 作用生成具

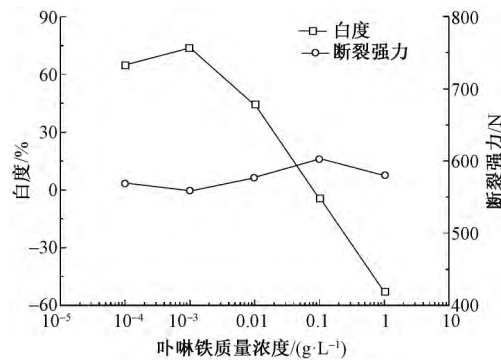
有高度氧化活性的配合物 $[Hem]^* -OOH$, $[Hem]^* -OOH$ 能在较温和条件下与共轭结构色素底物结合生成中间体复合物, 并通过内部电子转移生成产物, 同时配合物回到原来价态, 完成催化漂白循环^[15-16] 如图 2 所示。

当催化剂质量浓度较低时, 一定程度上提高催化剂浓度有利于卟啉铁与双氧水结合产生更多具有高度氧化活性的配合物, 从而提高了对棉织物上色素底物的氧化消色作用。进一步提高催化剂质量浓度, 则将导致双氧水的无效分解, 降低织物白度并减少强力损失。同时, 由于卟啉铁本身呈现墨绿色, 高浓度有色催化剂在织物表面的吸附残留也将极大降低织物白度。

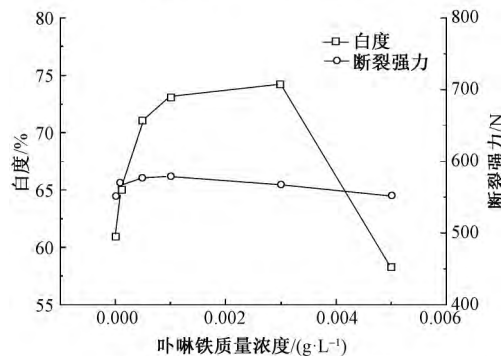
在对催化剂质量浓度初步优选基础上, 进一步细化研究卟啉铁质量浓度对棉织物漂白效果的影响, 结果如图 1(b) 所示。随着催化剂质量浓度的提高, 棉织物的白度呈现先增加后不断下降的趋势; 而漂白后棉织物断裂强力整体上稍有下降, 因此, 优选催化剂卟啉铁的质量浓度为 0.003 g/L。

2.2 pH 值对低温催化漂白效果的影响

pH 值是双氧水漂白的重要条件, 适宜的 pH 值可改善催化效果, 提高织物的漂白性能。不同 pH 值缓冲溶液对卟啉铁/双氧水体系棉织物低温催化漂白效果的影响如图 3 所示。可见, 随着 pH 值不断增大, 低温催化漂白后棉织物的白度不断提高, 而织物强力则不断降低。这是由于碱性 pH 值环境有利于加速中间体复合物 $[Hem]^* -OOH-S$ 发生电



(a) 质量浓度范围为 0.000 1~1 g/L



(b) 质量浓度范围为 0.001~0.005 g/L

图 1 卟啉铁质量浓度对低温催化漂白棉织物性能的影响

Fig. 1 Effect of porphyrin iron concentration on performance of low temperature catalytic bleaching of cotton fabrics. (a) Mass concentration from 0.000 1 to 1 g/L; (b) Mass concentration from 0.001 to 0.005 g/L

离^[15] 提高催化反应速率。同时, 织物漂白速率的提高往往导致棉织物强力损失增加。值得注意的

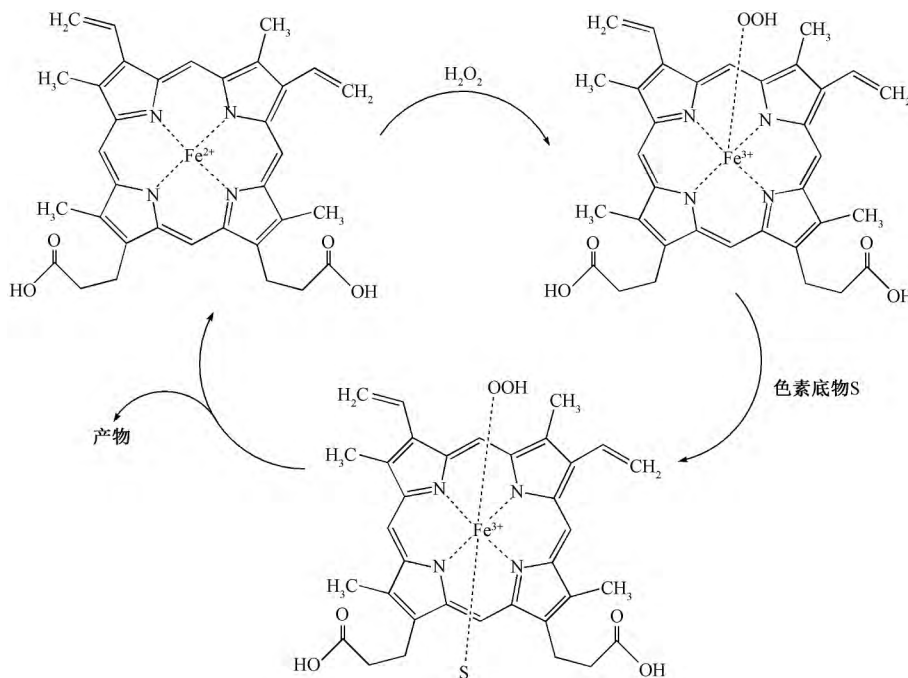


图 2 卟啉铁/双氧水催化漂白反应历程

Fig. 2 Catalytic bleaching process of porphyrin iron/ H_2O_2

是,与前期使用 NaOH 作为 pH 值调节剂的漂白织物相比,使用 pH 值缓冲溶液的棉织物强力损失可从 12% 降至 8%,因此,优选缓冲溶液的 pH 值为 12。

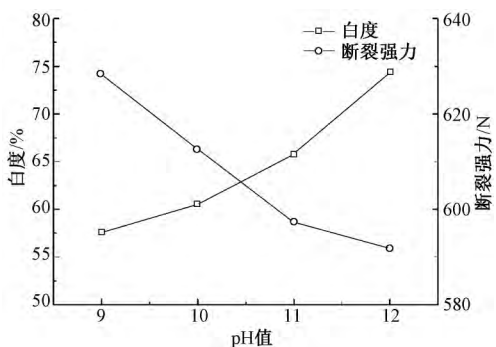


图 3 pH 值对低温催化漂白棉织物性能的影响
Fig. 3 Effect of pH value on performance of low temperature catalytic bleaching of cotton fabrics

2.3 双氧水质量浓度对漂白效果的影响

双氧水浓度对棉织物低温催化漂白效果的影响如图 4 所示。可见:随着双氧水质量浓度的增加,漂白后棉织物白度不断提高;当双氧水在较低质量浓度 2 g/L 时,织物 CIE 白度可达 76.61%;进一步增加双氧水质量浓度,其白度趋于平衡,而棉织物强力则先降低后趋于稳定。卟啉铁/双氧水的催化漂白机制表明,双氧水是催化反应的重要组分,作为氧化剂可实现铁离子从低价到高价转化并生成具有高度氧化活性的配合物,因此,一定程度增加双氧水用量可有效提高活性配合物产率,从而改善织物白度。但由于卟啉铁的浓度限制,过高的双氧水浓度对织物的漂白效果影响不大,因此,优选双氧水质量浓度为 2 g/L。

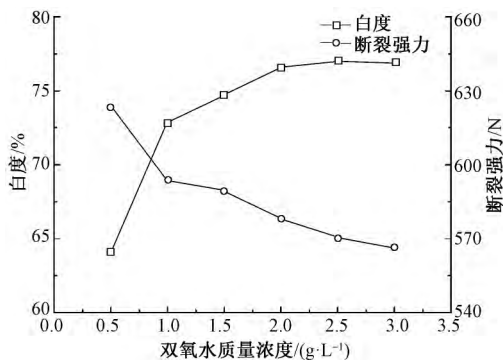


图 4 双氧水质量浓度对低温催化漂白棉织物性能的影响

Fig. 4 Effect of H₂O₂ concentration on performance of low temperature catalytic bleaching of cotton fabrics

2.4 漂白温度对漂白效果的影响

催化剂可在其质量、组成和化学性质保持不变的情况下,使化学反应经由只需较少活化能的路径

来进行^[17],因此,催化漂白反应可在较低温度下实现棉织物的漂白前处理。漂白温度对棉织物低温催化漂白效果的影响如图 5 所示。可见,随着漂白温度的升高,漂白后棉织物的白度不断提高,当温度到达 60 °C 后,织物白度的提升性能逐渐趋于平衡。同时,漂白后织物的强力则随着漂白温度的升高不断下降。这是因为除 pH 值外,温度也是加速催化漂白中间体电离的重要因素。一定范围内升高漂白温度有利于提高催化反应速率,但进一步升高温度往往因高温、高碱导致棉织物强力下降。为兼顾织物白度和强力指标,优选 60 °C 作为催化漂白温度。

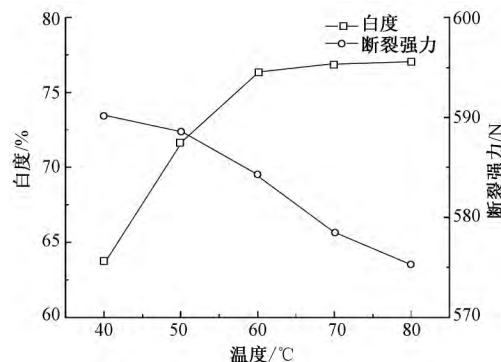


图 5 漂白温度对低温催化漂白棉织物性能的影响
Fig. 5 Effect of bleaching temperature on performance of low temperature catalytic bleaching of cotton fabrics

2.5 漂白时间对漂白效果的影响

漂白时间对棉织物低温催化漂白效果的影响如图 6 所示。可见,在漂白前 45 min 内,棉织物白度迅速提高,强力稍有下降,继续延长漂白时间对织物白度和强力损失影响不大,因此,优选漂白时间为 45 min。

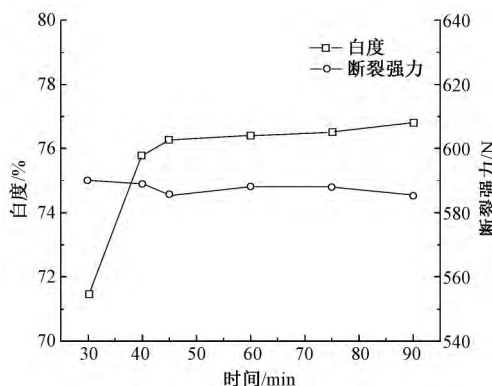


图 6 漂白时间对低温催化漂白棉织物性能的影响
Fig. 6 Effect of bleaching time on performance of low temperature catalytic bleaching of cotton fabrics

2.6 正交试验

为进一步研究各漂白工艺参数对棉织物漂白效

果的影响,以温度、双氧水质量浓度、pH 值、催化剂质量浓度和时间为因素设计正交试验,结果如表 1 所示。由正交结果的极差分析可知,各工艺因素对棉织物白度的影响程度依次为: pH 值 > 温度 > 催化剂质量浓度 > 时间 > 双氧水质量浓度, 较佳的组合为: A₄B₄C₄D₄E₃; 而各工艺因素对棉织物强力的影响程度依次为: 温度 > 双氧水质量浓

度 > 时间 > pH 值 > 催化剂质量浓度, 较佳的组合为: A₃B₃C₁D₂E₂。为兼顾低温催化漂白织物的白度和强力指标,并结合单因素试验优化结果,确定卟啉铁/双氧水低温催化漂白体系最佳组合为: A₃B₃C₄D₂E₃, 即催化剂卟啉铁质量浓度 0.001 g/L, 30% 双氧水质量浓度 2 g/L, pH 值 12, 漂白温度 60 °C 和漂白时间 45 min。

表 1 棉织物低温催化漂白正交试验及结果

Tab. 1 Orthogonal experiments and results of low temperature catalytic bleaching of cotton fabric

编号	A 温度/°C	B 双氧水质量 浓度/(g·L ⁻¹)	C pH 值	D 卟啉铁质量 浓度/(mg·L ⁻¹)	E 时间/min	白度/%	断裂强力/N
1	40	1.0	9	0.1	15	36.14	602.53
2	40	1.5	10	1.0	30	43.08	582.13
3	40	2.0	11	3.0	45	50.61	607.23
4	40	2.5	12	5.0	60	64.94	584.07
5	50	1.0	10	3.0	60	50.12	614.43
6	50	1.5	9	5.0	45	48.20	610.23
7	50	2.0	12	0.1	30	54.76	641.00
8	50	2.5	11	1.0	15	49.47	631.40
9	60	1.0	11	5.0	30	50.73	636.40
10	60	1.5	12	3.0	15	61.72	609.40
11	60	2.0	9	1.0	60	50.16	635.60
12	60	2.5	10	0.1	45	51.10	626.40
13	70	1.0	12	1.0	45	69.70	622.27
14	70	1.5	11	0.1	60	50.46	599.27
15	70	2.0	10	5.0	15	56.84	601.10
16	70	2.5	9	3.0	30	53.93	633.20
白度	k ₁	48.692	51.672	47.108	48.115	51.042	
	k ₂	50.637	50.865	50.285	53.102	50.625	
	k ₃	53.427	53.093	50.318	54.095	54.903	
	k ₄	57.733	54.860	62.780	55.178	53.920	
	R	9.041	3.995	15.672	7.063	4.278	
断裂 强力	k ₁	593.990	618.908	620.390	617.300	611.107	
	k ₂	624.265	600.258	606.015	617.850	623.183	
	k ₃	626.950	621.232	618.575	616.065	616.533	
	k ₄	613.960	618.767	614.185	607.950	608.342	
	R	32.960	20.974	14.375	9.900	14.841	

2.7 棉织物漂白性能对比

根据优化试验结果,应用卟啉铁/双氧水低温催化漂白最佳工艺,并对比低温活化漂白和传统碱氧漂白,各工艺下棉织物漂白后指标如表 2 所示。与传统碱氧和 TAED 活化漂白工艺相比,卟啉铁/双氧水催化漂白工艺后棉织物的白度最高,达到 75.02%,其断裂强力优于常规碱氧漂白工艺,但低于 TAED/H₂O₂ 活化漂白工艺。

表 2 不同漂白工艺下漂白棉织物性能比较

Tab. 2 Performance comparison of bleached cotton fabric under different bleaching processes

漂白工艺	白度/%	断裂强力/N
传统碱氧漂白	72.43	574.6
TAED 活化漂白	73.80	623.6
卟啉铁催化漂白	75.02	598.5

3 结 论

1) 将仿酶金属催化剂卟啉铁应用于棉织物的双氧水低温催化漂白,可显著降低漂白温度和双氧水用量并保证棉织物断裂强力。

2) 卟啉铁/双氧水低温催化漂白体系的单因素和正交试验结果表明,影响棉织物漂白效果的因素依次为: pH 值 > 温度 > 卟啉铁质量浓度 > 时间 > 双氧水质量浓度,而影响棉织物断裂强力的因素依次为: 温度 > 双氧水质量浓度 > 时间 > pH 值 > 卟啉铁质量浓度。

3) 卟啉铁/双氧水低温催化漂白最佳优化工艺条件为: 卟啉铁质量浓度 0.001 g/L, 双氧水质量浓度 2 g/L, 漂白温度 60 °C、pH 值为 12 及漂白时间

45 min。在此工艺条件下,漂白后棉织物白度可达 75.02%,高于常规碱氧漂白和四乙酰乙二胺活化漂白工艺,其断裂强力优于常规碱氧漂白工艺,但低于四乙酰乙二胺活化漂白工艺。

FZXB

参考文献:

- [1] 徐春松,邵建中,刘今强. 棉纱线的 H_2O_2 /NOBS 低温活化漂白工艺[J]. 印染, 2009, 35(19): 5-8.
XU Chunsong, SHAO Jianzhong, LIU jinjiang. Low temperature bleaching of cotton yarns with H_2O_2 /NOBS activation system[J]. China Dyeing & Finishing, 2009, 35(19): 5-8.
- [2] SHAO J, HUANG Y, WANG Z, et al. Cold pad-batch bleaching of cotton fabrics with a TAED/ H_2O_2 activating system[J]. Coloration Technology, 2010, 126: 103-108.
- [3] 崔双双,张艳,高加勇,等. 棉织物低温氧漂活化剂的制备[J]. 纺织学报, 2016, 37(7): 88-92.
CUI Shuangshuang, ZHANG Yan, GAO Jiayong, et al. Synthesis of peroxide activator for low-temperature bleaching of cotton fabric [J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(7): 88-92.
- [4] XU C, HINKS D, SUN C, et al. Establishment of an activated peroxide system for low-temperature cotton bleaching using N-[4-(triethylammoniomethyl) benzoyl] butyrolactam chloride [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 119: 71-77.
- [5] 李辉,付时雨,刘浩,等. 过氧化氢与漆酶的协同催化反应[J]. 造纸科学与技术, 2008, 27(4): 9-12.
LI Hui, FU Shiyu, LIU Hao, et al. Synergistic reaction between Laccase and hydrogen peroxide [J]. Paper Science & Technology, 2008, 27(4): 9-12.
- [6] 刘灵芝,钟广蓉,熊莲,等. 过氧化氢酶的研究与应用新进展[J]. 化学与生物工程, 2009, 26(3): 15-18.
LIU Lingzhi, ZHONG Guangrong, XIONG Lian, et al. Research and application progress of catalase [J]. Chemistry & Bioengineering, 2009, 26(3): 15-18.
- [7] 李俊玲,李淑莉,崔桂新. 仿酶金属配合物在棉织物 H_2O_2 低温催化漂白中的研究进展[J]. 染整技术, 2015, 37(2): 1-6.
LI Junling, LI Shuli, CUI Guixin. Research progress of the low-temperature hydrogen peroxide bleaching catalyzed by biomimetic metal complexes in cotton fabric [J]. Textile Dyeing & Finishing Journal, 2015, 37(2): 1-6.
- [8] 李沛陪,童金辉,李臻,等. 基于清洁氧源的金属卟啉配合物仿生催化氧化研究进展[J]. 分子催化, 2010, 24(2): 158-170.
LI Peipei, TONG Jinhui, LI Zhen, et al. Research progress of biomimetic catalytic oxidation by Metalloporphyrins based on clean oxidants [J]. Journal of Molecular Catalysis(China), 2010, 24(2): 158-170.
- [9] 任参,宋敏,张琳萍,等. 金属酞菁配合物在催化双氧水漂白棉型织物中的应用[J]. 纺织学报, 2012, 33(1): 81-86.
REN Can, SONG Min, ZHANG Linping, et al. Application of metal phthalocyanine complex to hydrogen peroxide bleaching of cotton fabrics [J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(1): 81-86.
- [10] 李静妍,宋敏,张琳萍,等. 希夫碱金属配合物在棉织物低温漂白中的应用[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2012, 38(1): 55-59.
LI Jingyan, SONG Min, ZHANG Linping, et al. Application of Schiff base metal complex for cotton fabric bleaching process at lower temperature [J]. Journal of Donghua University(Natural Science Edition), 2012, 38(1): 55-59.
- [11] YU D, WU M, LIN J. Establishment of an effective activated peroxide system for low-temperature cotton bleaching using synthesized tetramido macrocyclic iron complex [J]. Fibers & Polymers, 2017, 18(9): 1741-1748.
- [12] CZERNEL G, TYPEK R, KLIMEK K, et al. Catalytic effect of free iron ions and heme-iron on chromophore oxidation of a polyene antibiotic amphotericin B [J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1111: 69-75.
- [13] ZANG Y, LEI J, ZHANG L, et al. In situ generation of electron acceptor for photoelectrochemical biosensing via hemin-mediated catalytic reaction [J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(24): 12362-12368.
- [14] 李青,唐人成,沈自祥. 棉和竹浆/棉针织物的 H_2O_2 /TAED 漂白活化体系[J]. 印染, 2010, 36(20): 1-5.
LI Qing, TANG Rencheng, SHEN Zixiang. Bleaching of cotton and bamboo viscose/cotton blended knits with H_2O_2 /TAED activating system [J]. China Dyeing & Finishing, 2010, 36(20): 1-5.
- [15] 刘凡,张智锦,阳建奇. 碱性条件下氯化血红素模拟过氧化物酶的研究[J]. 乐山师范学院学报, 2012, 27(5): 19-21.
LIU Fan, ZHANG Zhijin, YANG Jianqi. Studies on hemin used as mimetic peroxidase under alkaline condition [J]. Journal of Leshan Teachers College, 2012, 27(5): 19-21.
- [16] JAIN N, KUMAR A, CHAUHAN S M S. Metalloporphyrin and heteropoly acid catalyzed oxidation of C, NOH bonds in an ionic liquid: biomimetic models of nitric oxide synthase [J]. Tetrahedron Letters, 2005, 46(15): 2599-2602.
- [17] KOTZ J K, TREICHEL P M, TOWNSEND J. Chemistry and Chemical Reactivity [M]. Belmont: Cengage Learning, 2012: 695-697.