

## 聚碳酸酯/TiO<sub>2</sub> 杂化超细纤维的制备及其表征

韩晓建<sup>1,2,4</sup>, 程备久<sup>2\*</sup>, 黄争鸣<sup>3</sup>, 黄晨<sup>1</sup>, 杜兆芳<sup>1</sup>, 张晓丽<sup>1</sup>, 李发勇<sup>4</sup>

(1. 安徽农业大学轻纺工程与艺术学院, 合肥 230036; 2. 安徽农业大学安徽省玉米工程技术研究中心, 合肥 230036; 3. 同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092; 4. 江苏康乃馨织造有限公司, 淮安 223200)

**摘要:** 应用静电纺丝法制备出聚碳酸酯/TiO<sub>2</sub> 及其杂化细纤维非织造布, 采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外光谱等方法探讨了其微观形貌和结构, 验证了不同金属离子掺杂聚碳酸酯/TiO<sub>2</sub> 纤维膜抗菌性能的差异。结果表明, Cu<sup>2+</sup> 或 Ag<sup>+</sup> 掺杂可提高电纺纤维的规整度, 在尺寸均匀性和珠状物减少方面较未掺杂的有所改善, 且在二者协同作用时尤为明显。同时 Cu<sup>2+</sup> 和 (或) Ag<sup>+</sup> 的添加实现了接触型抗菌剂对光感应抗菌剂 TiO<sub>2</sub> 的修饰, 使得纤维膜在无光催化条件下具有一定抗菌效果。

**关键词:** 聚碳酸酯/TiO<sub>2</sub>; 静电纺丝; 超细纤维; 抗菌性能

**中图分类号:** TQ342.89

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-352X (2015)03-0468-05

### Preparation and characterization of polycarbonate (PC)/TiO<sub>2</sub> hybrid ultrafine fibers

HAN Xiaojian<sup>1,2,4</sup>, CHENG Beijiu<sup>2</sup>, HUANG Zhengming<sup>3</sup>, HUANG Chen<sup>1</sup>,  
DU Zhaofang<sup>1</sup>, ZHANG Xiaoli<sup>1</sup>, LI Fayong<sup>4</sup>

(1. School of Light-textile Engineering and Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230036;

2. Anhui Provincial Corn Engineering & Technology Research Center, Anhui Agricultural University, Hefei 230036;

3. School of Aerospace Engineering & Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092;

4. Jiangsu Canasin Weaving Co., Ltd., Huaian 223200)

**Abstract:** In this paper, PC/TiO<sub>2</sub> hybrid nonwovens were prepared by electrospinning. By means of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and other methods, their morphology, structure, and antibacterial performance were investigated. Furthermore, the relationship between the antibacterial ability of the nonwoven mats for *Escherichia coli* and the type of the hybrid metal ion was also explored. It showed that the Cu<sup>2+</sup> or Ag<sup>+</sup> doping could improve the morphology of electrospun fibers and reduce their side beads and such an effect was stronger when combined doping of Cu<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup>. Moreover, it implied that the light sensor-type antibacterial agent TiO<sub>2</sub> was successfully modified by the contact-type antibacterial agent; therefore, the doped fiber membrane had some antibacterial function under no light catalytic conditions.

**Key words:** polycarbonate/TiO<sub>2</sub>; electrospinning; ultrafine fibers; antibacterial performance

作为一种综合性能良好的工程塑料, 聚碳酸酯具有冲击强度高、耐热、耐蠕变、介电性能好、尺寸稳定性优良等特性, 在电子、汽车、医疗器械、建筑、纺织材料等领域得到一定应用<sup>[1]</sup>, 且向多功能、专用化及系列化方向发展。因此, 聚碳酸酯的改性不再仅限于共混共聚<sup>[2]</sup>, 应用纳米复合技术在为聚碳酸酯新型改性手段提供新思路。

作为高性能无机材料, 掺杂 TiO<sub>2</sub> 颗粒具有独特的物理和化学特性<sup>[3]</sup>。陈恩伟等<sup>[4]</sup>制备出不同含量铜系离子掺杂的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 研究发现离子掺杂可有效促进 TiO<sub>2</sub> 表面光生载流子的分离; 采用多价过渡金属离子掺杂晶格中可引入缺陷位置, 使其成为光生电子-空穴对的捕获阱, 延长电子-空穴的复合时间从而提高 TiO<sub>2</sub> 的催化活性。与常规材料相

收稿日期: 2014-12-11

基金项目: 安徽省博士后研究人员科研活动经费项目和安徽农业大学学科骨干培训计划项目 (2014XKPY-55) 共同资助。

作者简介: 韩晓建, 博士, 副教授。E-mail: xiaojianhan@ahau.edu.cn

\* 通信作者: 程备久, 教授, 博士生导师。

比, 纳米级 TiO<sub>2</sub> 也表现出光化学性质稳定、催化效率高、氧化能力强等优良特性<sup>[5]</sup>, 但纳米晶态在高温情况下有颗粒直径增长和相转变的趋势, 限制了其在各方面的应用<sup>[6]</sup>。

静电纺丝可以有效地制备出具有亚微米级尺寸、高比表面积和孔隙率的超细纤维<sup>[7]</sup>, 为有效防止传统方法中的 TiO<sub>2</sub> 团聚现象, 本研究采用静电纺丝技术制备出 PC/TiO<sub>2</sub> 以及 Cu<sup>2+</sup> 或 (和) Ag<sup>+</sup> 掺杂的 PC/TiO<sub>2</sub> 超细纤维, 探讨纳米级 TiO<sub>2</sub> 杂化后的材料性能变化, 以期用在光催化材料、抗菌、防紫外线产品等领域。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

实验材料: N, N-二甲基甲酰胺 (N,N-dimethylformamide(DMF), 分析纯) 购自上海振兴化工一厂。四氢呋喃 (Tetrahydrofuran(THF), 分析纯) 和钛酸丁酯 (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, 化学纯) 购自上海润捷化学试剂有限公司。聚碳酸酯 (polycarbonate, PC, KP30) 购自上海精尖塑料有限公司。其余试剂和溶剂皆为分析纯, 购自上海国药集团试剂公司。

PC 溶液的配 置: 将含有 14wt%PC 的 DMF/THF (体积比, 4:6) 溶液在恒温恒湿箱 110℃ 条件下加热 8 h, 为防止 THF 不挥发而稳定存在, 整个过程溶液密封且隔 0.5 h 左右施加磁振荡, 使其充分溶解。

PC/TiO<sub>2</sub> 溶液的配 置: 按 7:3 的比例 (PC/钛酸

丁酯, 质量比) 将钛酸丁酯添加至 PC 溶液中, 在磁振荡器中振荡 0.5 h, 形成微黄的稳定溶液, 备用。

在上述 PC/TiO<sub>2</sub>(7:3) 溶液中分别加入硝酸铜 (Cu/Ti 的摩尔比为 2%), 硝酸银 (Ag/Ti 的摩尔比为 2%) 以及两者, 并在磁振荡器中振荡 0.5 h, 形成稳定的 Cu-PC/TiO<sub>2</sub>、Ag-PC/TiO<sub>2</sub> 和 Ag(Cu)-PC/TiO<sub>2</sub> 凝胶溶液, 备用。

### 1.2 制备

超细纤维制备各参数列于表 1 (22~25℃, 50~55% (RH))。高压静电由 BGG 直流电压发生器 (北京市机电研究院) 提供, 溶液驱动器为 WZ-50C2 型微量注射泵 (浙江大学医学仪器有限公司), 喷丝系统为本实验室自行研制。

### 1.3 结构与性能表征

扫描电镜分析: 采用 PHILIPS XL 30 型环境扫描电镜 (ESEM)。样品经喷金处理, 在加速电压 20 kV 的条件下获得照片。用 JEOL JEM-1230 型透射电子显微镜 (TEM) 观测收集纤维的壳-芯结构, 加速电压 80 kV。

红外光谱分析: 采用溴化钾压片法, 运用 Bruker EQUINOX55 型红外光谱仪获得样品的红外扫描光谱图, 其分辨率为 4.0 cm<sup>-1</sup>, 分析样品组分。

X-射线衍射光谱分析: 电纺膜经过 600~1200℃ 的煅烧后, 采用 Rigaku D/max 2550VB3 型 X-射线衍射仪测试, 以 CuK $\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.15405$  nm) 为射线源, 工作电压 40 kV, 工作电流为 100 mA, 扫描角度 50~70(°)。

表 1 纺制 PC/TiO<sub>2</sub> 系列纤维的环境参数

Table 1 Environmental parameters of electrospinning PC/TiO<sub>2</sub> fiber

类型 Type	电压/kV Voltage	接受屏离喷丝口距离/cm Distance	流速/mL·h <sup>-1</sup> Flow rate	喷针直径/mm Spray needle diameter
PC/TiO <sub>2</sub>	23	12~14	3.0	0.8
Cu-PC/TiO <sub>2</sub>	22	13~14	2.5	0.8
Ag-PC/TiO <sub>2</sub>	23	13~14	2.2	0.8
Ag(Cu)-PC/TiO <sub>2</sub>	25	13~14	2.0	0.8

抗菌分析: 培养基、蒸馏水和器皿放入灭菌锅内, 在 0.15 MPa (121℃) 时灭菌 60 min 后备用。将电纺膜裁成直径为 2.5 cm 的圆形, 应用大肠杆菌 (AATCC8099, 革兰氏阴性) 测试。取浓度为 (5.0~10.0)  $\times 10^5$  cfu·mL<sup>-1</sup> 的稀释液作为菌液, 分别取 0.2 mL 滴加在样品上, 在 (37 $\pm$ 1)℃、相对湿度 >90% 条件下培养 24 h。每个样品做 3 次平行, 放入 100 mL 洗液中, 充分摇匀后, 取洗液接种于营养琼脂培养基中, 培养 24 h 后按 GB 4789.2 测定洗液中的活

菌数。

抗菌率计算公式为:  $R(\%) = (A - B) / A \times 100$ ; 式中:  $R$ —抗菌率 (%);  $A$ —单纺 PC 膜平均回收菌数 (cfu·片<sup>-1</sup>);  $B$ —PC 复合膜平均回收菌数 (cfu·片<sup>-1</sup>)。

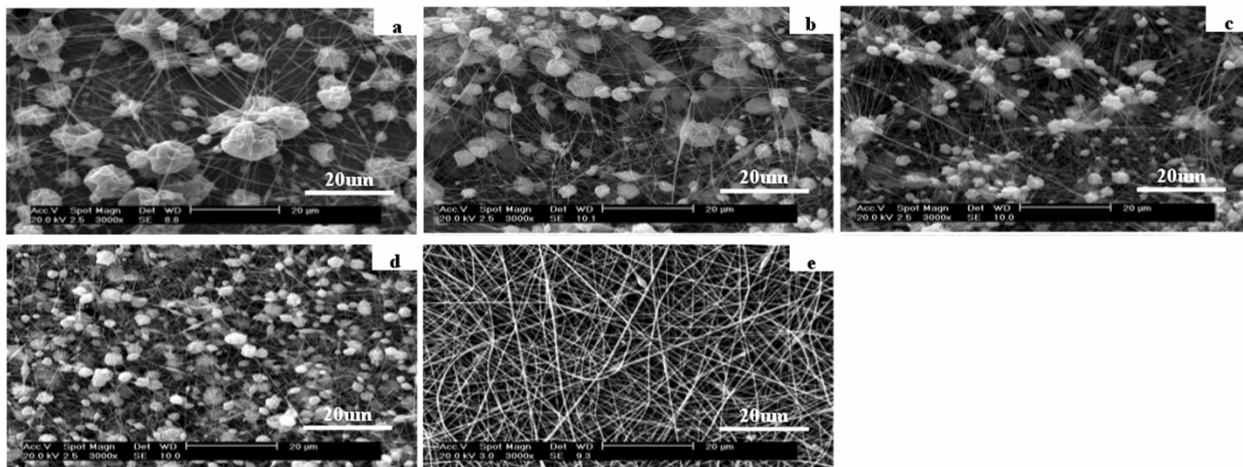
## 2 结果与分析

### 2.1 微观形貌分析

单纺 PC (14 wt%, DMF/THF, V/V, 4/6) 时, 纤维上出现较大的珠状物 (如图 1a)。为了实现其

在无光条件下较好抗菌性能,针对 7 : 3 的时候添加其他金属离子进行杂化。图 1b~e 是 PC/TiO<sub>2</sub> (7 : 3) 以及分别添入银离子或 (和) 铜离子后的纤维形貌。从表 1 可以看出: Cu<sup>2+</sup> 和 (或) Ag<sup>+</sup> 的加入会降低其电纺能力, 需增加电压、减小流速才能实现电纺的顺利进行<sup>[9]</sup>。当引入银离子时 (图 1c), 纤维

上珠状物较 PC/TiO<sub>2</sub> (7/3) 有变小趋势, 且珠状物之间的团聚现象较均匀。当引入铜离子时 (图 1d), 纤维上呈现出较细小均匀分散的珠状物。同时引入二者时 (图 1e), 由于电压的升高、流速降低以及溶液导电率等因素的复合影响, 纤维呈现出最佳形貌, 几乎没有珠状物的产生。



SEM: (a)单纺 PC; (b)PC/TiO<sub>2</sub> (7 : 3); (c) Ag-PC/TiO<sub>2</sub>; (d) Cu-PC/TiO<sub>2</sub>; (e) Ag(Cu)-PC/TiO<sub>2</sub>

图 1 静电纺丝 PC 纤维的 SEM 图像

Figure 1 SEM images of (a) electrospun PC fibers

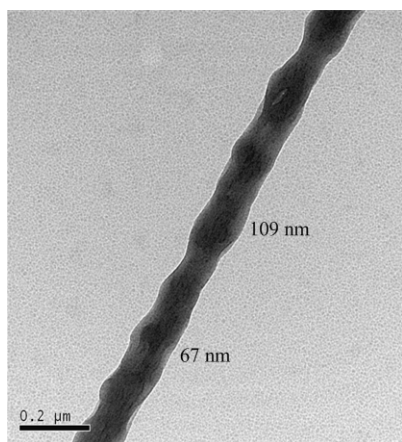


图 2 PC-TiO<sub>2</sub> 纤维的透射电镜图片

Figure 2 Transmission electron microscopy image of a PC-TiO<sub>2</sub> fiber

### 2.2 结构分析

图 2 是 PC/TiO<sub>2</sub> 单根电纺纤维的 TEM 照片, 明显的分层现象显示了基质材料的结构。我们知道: 在纺丝过程中, 喷嘴口处的混合溶液在直流电压的作用下将会形成 Taylor 锥。当电场强度达到一个临界值时, 电场力克服液体表面张力而形成带电喷射流, 其将会随着溶剂的挥发、固化并被收集<sup>[8]</sup>。在此过程中, 射流的摆动及溶剂的挥发加速了钛酸丁

酯与空气中的水蒸气充分接触而使其水解生成 TiO<sub>2</sub>。图中标明的 TiO<sub>2</sub> 直径可达到 67 nm, 可以看出单根纤维成功包裹了 TiO<sub>2</sub>。由于是混纺, 不能保证 TiO<sub>2</sub> 均匀分布在纤维中心或芯部。

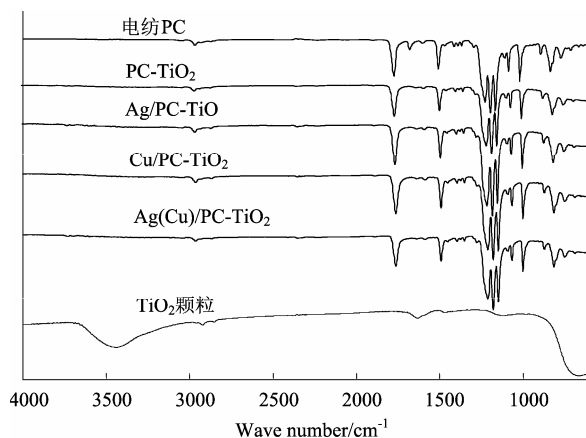


图 3 不同金属掺杂 PC-TiO<sub>2</sub> 电纺膜的红外图谱

Figure 3 FT-IR spectra of various electrospun PC membrane with different metal ion dopants

### 2.3 红外分析

图 3 为 PC、PC/TiO<sub>2</sub> 及不同金属掺杂 PC/TiO<sub>2</sub> 纤维膜的红外图谱。可以看出: PC 的特征吸收峰分

别在 1770 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1506 cm<sup>-1</sup> (C=C) 和 1164-1238 cm<sup>-1</sup> (-C-O-) 出现。由于 -CH<sub>3</sub> 不对称 C-H 伸缩振动引起了 2965.06 cm<sup>-1</sup> (2975~2950 cm<sup>-1</sup>) 的吸收峰, 另外 2868 cm<sup>-1</sup> (2885~2860 cm<sup>-1</sup>) 吸收峰是由于其对称伸缩振动导致。在 TiO<sub>2</sub> 颗粒的红外图谱中, 473~659 cm<sup>-1</sup> 范围的吸收峰是 TiO<sub>2</sub> 晶体和表面 Ti-O 键伸缩振动和变角振动产生的特征峰<sup>[6]</sup>。PC/TiO<sub>2</sub> 及其杂化的样品均在 663 cm<sup>-1</sup> 附近出现 PC 与 TiO<sub>2</sub> 的复合峰<sup>[9]</sup>, 但单纺 PC 材料中没有出现, 可证明 PC/TiO<sub>2</sub> 及其杂化的纤维中含有 TiO<sub>2</sub> 颗粒。另外, 通过 PC/TiO<sub>2</sub> (7/3) 溶液中分别加入硝酸铜和 (或) 硝酸银后制备纤维的红外图谱看出, 各试样之间红外图谱几乎没有差别。这是由于样品中 Cu 或 Ag 仅是作为接触型抗菌剂加入, 含量较小, 很难通过红外图谱证明材料中含有这两种金属材料。

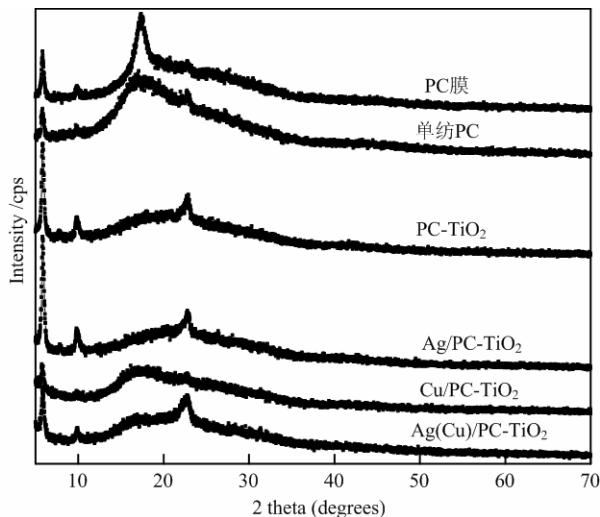


图 4 不同金属掺杂 PC-TiO<sub>2</sub> 电纺膜的 XRD 图谱

Figure 4 XRD patterns of various electrospun PC membrane with different metal ion dopants

## 2.4 XRD 分析

图 4 是 PC、PC/TiO<sub>2</sub> 及不同金属掺杂 PC/TiO<sub>2</sub> 电纺膜的 XRD 图。PC 高分子是半刚性链, 热结晶过程非常困难, 但在有机溶剂诱导下可以发生结晶, 这点由 PC 膜的 (020) 晶面在  $2\theta=17.1^\circ$  处较强衍

射峰可以看出<sup>[7]</sup>。单纺 PC 在该处出现了半刚性链结构的非晶态弥散峰形, 说明电纺过程较有机溶剂诱导提高 PC 材料结晶的程度弱。比较 PC 与 PC/TiO<sub>2</sub> 可知: 含有 TiO<sub>2</sub> 的电纺膜在  $2\theta=17.1^\circ$  处衍射峰较单纺 PC 的衍射强度相对减弱, 说明 TiO<sub>2</sub> 与 PC 中氢键的结合扰乱了分子链的有序, 从而影响结晶能力。TiO<sub>2</sub> (101) 晶面与 PC 材料在  $22.8^\circ$  处出现的复合峰进一步证明了 TiO<sub>2</sub> 的存在, 添加银离子和 (或) 铜离子后的 XRD 衍射峰中没有太大变化。

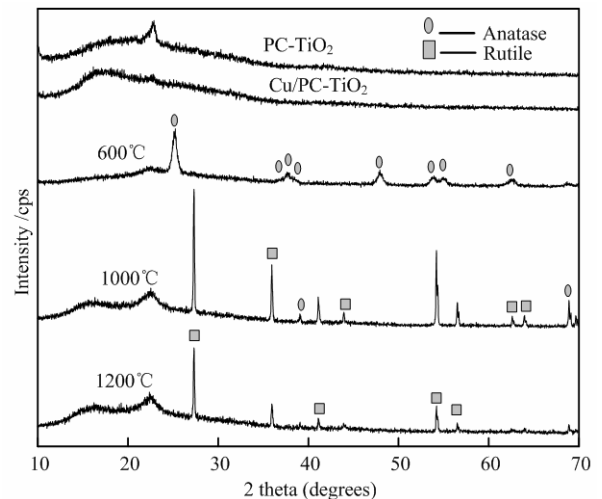


图 5 Cu/PC-TiO<sub>2</sub> 及其锻烧 3 h 后的 XRD 图谱

Figure 5 XRD patterns of Cu/PC-TiO<sub>2</sub> fibers calcined for 3 h at different temperatures

图 5 是 PC/TiO<sub>2</sub> 及加入铜离子后的材料在不同温度下锻烧 3 h 后的 XRD 图谱。比较发现, 掺入铜盐的 TiO<sub>2</sub> 经 600°C 锻烧后的, 大多以锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰出现。经 1000°C 锻烧的样品的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 和金红石相 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰同时出现, 但锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰弱于金红石相 TiO<sub>2</sub>。样品经 1200°C 锻烧 3 h 后, 锐钛矿相已全部转变为金红石相结晶性能较好<sup>[10]</sup>。在 600~1200°C 过渡过程中, 样品在  $2\theta=16.6^\circ$  及  $23.8^\circ$  处出现的衍射峰峰型逐渐尖锐, 强度逐渐增强, 面积逐渐增大是由于 CuO 存在所致。

表 2 各试样的参数及其对大肠杆菌的抗菌率

Table 2 Parameters of various electrospun samples and their antibacterial efficiencies

试样 Test sample	克重量/g·m <sup>-2</sup> Weight (*)= 标准偏差 SD	大肠杆菌抗菌率/% Antibacterial efficiency to <i>E. coli</i>	
PC/TiO <sub>2</sub> (7:3)	38.72(5.03)*	日光照射 Solar radiation	87.47
Cu-PC/TiO <sub>2</sub>	23.24(3.55)	暗箱培养 Cultivation under darkness	57.31
Ag-PC/TiO <sub>2</sub>	30.15(5.01)		96.67
Ag(Cu)-PC/TiO <sub>2</sub>	24.45(5.54)		98.97

## 2.5 抗菌分析

表2为PC/TiO<sub>2</sub>及杂化后电纺纤维的性能指标(克重量)及其抗菌率。电纺膜在制备成功后置于500 mL蒸馏水中,振荡10 min后在50℃左右烘箱中烘干备用,以去除残留溶剂对抗菌性能的影响。电纺超细纤维的亚微米级尺寸可较好防纳米粒子能产生可使水氧化的空穴和可使氧还原的电子<sup>[9]</sup>。在水和空气体系中,这些空穴和形成于表面的氧离子表面态能与细菌细胞或细胞内的组成成分进行生化作用,使细菌头单元失活而致细胞死亡,实现光感应抗菌剂TiO<sub>2</sub>功能<sup>[11]</sup>。在日光灯照射条件培养的环境中,PC/TiO<sub>2</sub>样品抗菌率达到了87.47%。

PC/TiO<sub>2</sub>金属掺杂纤维膜在无光催化条件下均有一定的抗菌率。这是由于Cu<sup>2+</sup>(Ag<sup>+</sup>)本身对细菌具有接触杀菌作用,微粒接触微生物细胞时候,可与细胞肌体中酶蛋白的巯基反应,使蛋白质凝固,导致细菌死亡。另外,Cu<sup>2+</sup>(Ag<sup>+</sup>)对TiO<sub>2</sub>催化剂的掺杂可使半导体TiO<sub>2</sub>复合微粒表面缺陷和活性比表面积增大,改变其表面性质与粒子结构<sup>[12]</sup>,氧空位可促使活性OH基团的形成,提高其催化活性<sup>[9,13]</sup>。这在Ag<sup>+</sup>掺杂的超细纤维膜较高的抗菌率(暗箱培养24 h)得到充分体现,即:Ag-PC/TiO<sub>2</sub>与Cu(Ag)-PC/TiO<sub>2</sub>对大肠杆菌的抗菌率均达到96%以上,说明金属离子的引入较好实现了接触型抗菌剂对光感应抗菌剂TiO<sub>2</sub>的修饰。在暗箱中进行样品抗菌培养时,单独Cu<sup>2+</sup>的接触杀菌性能以及催化性能均不及Ag<sup>+</sup>或Cu<sup>2+</sup>/Ag<sup>+</sup>,所以Cu-PC/TiO<sub>2</sub>纤维膜虽有一定的抗菌性能,但仅达到57%。

## 3 结论

利用钛酸丁酯作为TiO<sub>2</sub>前驱,应用静电纺丝法实现了PC/TiO<sub>2</sub>及其掺杂纤维的制备。Cu<sup>2+</sup>或Ag<sup>+</sup>的加入可以改善复合材料的纤维形貌,且在二者同时加入时最明显。抗菌性能方面:Cu<sup>2+</sup>和(或)Ag<sup>+</sup>的掺杂使得纤维膜在无光催化条件下实现了较好抗菌效果,尤以Ag<sup>+</sup>掺杂的Ag-PC/TiO<sub>2</sub>与Cu(Ag)-PC/TiO<sub>2</sub>纤维抗菌性能最为明显。

## 参考文献:

- [1] 谢长琼,何智宇,周元林. 硫酸钙晶须改性PC/ABS合金材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(7): 57-60.
- [2] 俞海州,韦平,赵小敏,等. 改性硅基杂化介孔材料阻燃PC/ABS研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(5): 77-80.
- [3] Zhang D, Pu X, Ding G, et al. Two-phase hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-graphene hybrids with improved photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 572: 199-204.
- [4] 陈恩伟,银董红,宋慧娟,等. 铜离子掺杂TiO<sub>2</sub>的制备及其对咪唑降解反应的光催化活性[J]. 催化学报, 2006, 27(4): 344-348.
- [5] Xia H, Zhang T, Wang D, et al. Composite interfacial modification in TiO<sub>2</sub> nanorod array/poly(3-hexylthiophene) hybrid photovoltaic devices[J]. Journal of Alloys and Compounds 2013, 575: 218-222.
- [6] Sasikala R, Shirole A R, Bharadwaj S R. Enhanced photocatalytic hydrogen generation over ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CdS hybrid structure [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 409: 135-140.
- [7] Pan W, Han R, Chi X, et al. Ferromagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofibers: Electrospinning synthesis and characterization [J]. Journal of Alloys and Compounds 2013, 577: 192-194.
- [8] Li W Q, Ma S Y, Li Y F, et al. Preparation of Pr-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers by electrospinning method and their gas sensing properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 605: 80-88.
- [9] Cui J, He T, Zhang X. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>@Pt-ion-TiO<sub>2</sub> hybrid composites with high efficient UV-visible light photoactivity[J]. Catalysis Communications, 2013, 40: 66-70.
- [10] Mohamed M M, Al-Sharif M S. Visible light assisted reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by hybrid templates[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2013, 142: 432-441.
- [11] Chen D, Chen Q, Ge L, et al. Synthesis and Ag-loading-density-dependent photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub> hybrid nanocrystals[J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 921-929.
- [12] 何林,文晨. 载银TiO<sub>2</sub>纳米管/PVDF共混杂化膜的性能[J]. 天津工业大学学报, 2012, 31(5): 9-13.
- [13] Asai T, Sakamoto W, Yogo T. In situ synthesis of transparent TiO<sub>2</sub> nanoparticle/polymer hybrid [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48: 7503-7509.