聚乳酸/聚氨酯复合材料的制备及性能研究

杨新钰,王甲超,刘慧,段青山,黄崇杏,赵辉

(广西大学轻工与食品工程学院,南宁 530004)

摘要:目的 以聚乳酸(PLA)为基材,制备聚乳酸/聚氨酯(TPU)复合材料,并研究复合材料的性能 和 TPU 含量对复合材料的影响。方法 利用双螺旋杆挤出机将 PLA 和 TPU 熔融共混后挤出,得到含不 同质量分数 TPU(17%、20%、25%、33%、50%)的复合材料,对复合材料进行红外分析,测试不同 含量 TPU 对其热稳定性能、动态热力学性能和流变特性的影响。结果 随着 TPU 含量的增加,复合材 料的热稳定性能和韧性变好;在流变实验中复合材料表现出剪切变稀的特点,且 TPU 质量分数为 33% 时复合材料所表现出的各项性能最优。结论 TPU 的加入可以改善 PLA 脆性大、韧性小的缺陷,并获得 热力学性质稳定、兼具 2 种材料的优势并且具有环境友好性的复合材料。

关键词:聚乳酸;热塑性聚氨酯;复合材料;共混;改性

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)23-0152-07 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.23.018

Preparation and Properties of PLA/TPU Composites

YANG Xin-yu, WANG Jia-chao, LIU Hui, DUAN Qing-shan, HUANG Chong-xing, ZHAO Hui

(Institute of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) composites with PLA as substrate to study the properties of composites and the effect of TPU content on it. Composites with different concentrations (17%, 20%, 25%, 33% and 50%) were prepared by blending of PLA and TPU with a twin-screw extruder. Infrared analysis of the composites were conducted and the effects of TPU on thermostabilities, thermodynamic properties and rheological properties of the composites were studied. With the increase of TPU, the thermostability and ductility improved; in the rheological experiment, the composites showed shear thinning and the properties of the composite were the best when the TPU content was 33%. The results show that the performance of PLA is improved after the addition of TPU.Composites can obtain the advantages of both materials without losing environmentally friendly.

KEY WORDS: polylactide acid; thermoplastic polyurethane (TPU); composite material; blending; modification

聚乳酸(PLA)是一种典型的生物可降解高分子, 在包装和医药等领域均有广泛应用^[1-4],但它的脆性 大、韧性小的特点限制了 PLA 的应用,因此常对 PLA 材料进行化学改性或用具有良好延展性能和韧性的 高聚物与之共混,达到改善其力学性能、扩大其应用 范围的目的^[5-8]。

热塑性聚氨酯(TPU)是一种具有高弹性、韧性、 生物相容性和生物稳定性等多种优点的热塑性弹性 体^[9],可用于制备复合泡沫^[5,10]、复合纤维^[11-12]、多 层结构复合膜^[13]和复合材料^[14]等。

收稿日期: 2022-06-25

作者简介:杨新钰(2001-)女,硕士生,主攻包装工程。

基金项目: 广西自然科学基金项目(2020GXNSFBA159023)

通信作者:赵辉(1989—)男,助理教授,硕导,主要研究方向为环境友好型包装材料。

目前,已有少数试验研究了在不含增容剂的条件 下将 PLA 与 TPU 共混,并测试复合材料的形态学和 力学性能。研究表明,PLA 与 TPU 的共混物虽不能 完全混溶,但熔融共混后 PLA 的韧性和冲击强度得 到改善而环境友好性不受影响^[15]。现已发表的研究成 果中缺少对 PLA/TPU 复合材料动态热力学性能和流 变性能等的描述,试验对 PLA 进行物理改性,在不添 加增容剂的条件下,利用双螺旋杆挤出机将 PLA 与 TPU 共混,制备了含不同质量分数 TPU 的 PLA/TPU 复 合材料,并对样品进行了一系列性能研究。

1 实验

1.1 材料

主要材料:聚乳酸,Nature Works 4032D,优利 (苏州)科技材料有限公司;聚氨酯,2103-90AE, 美国路博润。

主要仪器: 567-2270 双螺旋杆挤出机,赛默飞 世尔科技公司; 567-2096 注塑成型机,赛默飞世尔 科技公司; 3367 电子万能材料试验机,美国英斯特 朗公司; TGA55 热重分析仪,美国 TA 公司; DSC25 差示扫描量热仪,美国 TA 公司; DMA850 动态热机 械分析仪,美国 TA 公司; Nicolet IS50 傅里叶变换红 外光谱(FTIR),赛默飞世尔科技公司; 006-3098 旋 转流变仪,赛默飞世尔科技公司。

1.2 方法

1.2.1 样品制备

将 TPU 与 PLA 质量比依次为 1:1、1:2、1:3、 1:4、1:5 的复合原料加入到双螺旋杆挤出机中,由 于进料口较小,只能分批次快速加入复合原料,从加入 最后一批原料开始计时,在 200 ℃条件下共混 2 min 后 挤出,得到 TPU 质量分数分别为 50%、33%、25%、 20%、17%的 PLA/TPU 复合材料样品。

1.2.2 性能测试

FTIR 分析:将样品压制成薄片后,绘制纯 PLA 及 TPU/PLA 复合材料的红外光谱图。

TGA 分析:氮气气氛,设置加热速率为5℃/min, 升温区间为 25~800℃,测试复合材料质量与温度变 化的关系及其在不同温度区间的热稳定性。

DSC 分析: 以 10 ℃/min 的加热速率上升到 230 ℃,观察样品物理性质随温度的变化情况。根据 结晶焓与熔融焓计算结晶度 X_c ,见式(1)。

$$X_{\rm c} = \frac{\Delta H_{\rm m} - \Delta H_{\rm cc}}{\Delta H_{\rm f} \omega_{\rm PLA}} \times 100\% \tag{1}$$

式中: $\Delta H_{\rm m}$ 为 PLA 的熔融焓; $\Delta H_{\rm cc}$ 为 PLA 的冷结晶焓; $\Delta H_{\rm f}$ 为完全结晶时 PLA 的熔融焓; $\omega_{\rm PLA}$ 为复合材料中 PLA 的质量分数。

力学性能测试:用微量注射成型仪将上述复合材 料样品、纯 PLA 制成哑铃状模型,厚度 2 mm;设置 标距为 30 mm,拉伸速率为 20 mm/min,测试 TPU 含量对复合材料力学性能的影响。

DMA 分析:设置测试频率为1Hz,观察样品在 弹性极限内模量随温度变化情况。

旋转流变试验:设置测试温度为 200 ℃,测试在 不同频率下样品的流变特性。

2 结果与分析

2.1 纯 PLA 及复合材料的 FTIR 分析

纯 PLA 和含不同质量分数 TPU 的 PLA/TPU 复合材料的红外光谱图见图 1。



图 1 PLA/TPU 复合材料的红外光谱曲线 Fig.1 Infrared spectrogram of PLA/TPU composites

由图 1 可知, PLA/TPU 复合材料与纯 PLA 的谱 图特征基本一致。波数在 3 300~3 570 cm⁻¹内的基团 是—OH 和—NH—,其中—OH 包括分子内氢键和分子间 氢键。在 1 740 cm⁻¹处出现—C = O较强烈伸缩振动吸收 峰,而自由羰基官能团的波数为 1 660~1 760 cm⁻¹,这是 因为体系中存在氢键作用,所以吸收峰偏移。同时,在 1 515~1 570 cm⁻¹内出现仲酰胺的—NH 弯曲振动吸收 峰和 C—N 的伸缩振动吸收峰;在 1 020~1 350 cm⁻¹内 出现的是"酰胺III峰",由以上 2 点可推断共混后样品中 形成了仲酰胺结构。在 1 735~1 750 cm⁻¹出现了酰胺中 C=O伸缩振动吸收峰;在 1 010~1 280 cm⁻¹出现很强的 由酯基与氨基甲酸酯基中的醚键连成一片的伸缩振动 吸收峰。

2.2 TPU 含量对复合材料热稳定性能的影响

实验采用热重分析法对复合材料的热稳定性能 进行表征。图 2a、b 分别给出了纯 PLA、纯 TPU 和 不同含量 TPU 下复合材料的 TGA 和 DTG 曲线。



图 2 PLA/TPU 复合材料的热稳定性能 Fig.2 Thermal stability of PLA/TPU composites

通常将材料质量损失达 5%时对应的温度作为其 起始分解温度,由图 2a可知,TPU 质量分数为 50% 时,复合材料的初始分解温度最高。这是因为 TPU 本身的分解温度就比较高,且此时 TPU 的质量分数 最高,其分子中含有的极性基团氨基甲酸酯 (—NH—COO—)使得分子间作用力也最强。分子间 氢键作用最强,对 PLA 的改善越明显,复合材料的 热稳定性也就最好。质量损失曲线前段平缓,在 250℃左右开始骤变,此时样品开始降解。这是因为 大多数有机物在 250~300 ℃便开始分解。500 ℃之 后样品的热分解基本完成,质量逐渐趋于稳定。

由图 2 可知, PLA 起始分解温度和最快分解温 度分别为 288 ℃和 353 ℃, 纯 TPU 起始分解温度和 最快分解温度分别为 255 ℃和 317 ℃。TPU 质量分 数分别为 50%、33%、25%、20%和 17%时,质量 损失 10%时的温度(t_{10%})依次为 341、336、335、 334 和 327 ℃; 最快分解温度依次为 363、363、348、 354 和 352 ℃。复合材料的 *t*10%随 TPU 含量的增加 有所降低,但变化较小,均在 320~340 ℃内; TPU 质量分数分别为 50%和 33%时最快分解温度明显升 高,但二者数值相同,这可能是测试 TPU 质量分数 为 50%的样品时出现了实验误差。从图 2 中还可以 看出, 纯 PLA 的热稳定性明显优于纯 TPU 的, PLA/TPU 复合材料的热稳定性随着 TPU 含量增加 而有所提高,但变化不大,其热失重起始分解温度 为 280~300 ℃,最快分解温度为 350~360 ℃,表 现出良好的稳定性。

2.3 TPU 含量对复合材料物理性质的影响

PLA/TPU 复合材料的 DSC 曲线和数据分别见图 3 和表 1。

从图 3 和表 1 中可以看出,当加入少量 TPU (17%、20%)时,复合材料的玻璃化转变温度(t_g)

低于纯 PLA 的玻璃化转变温度,且二者相差不大。 当 TPU 质量分数达 25%时,复合材料的玻璃化转变 温度高于纯 PLA;继续增大 TPU 的质量分数,复合 材料的玻璃化转变温度重新低于纯 PLA 的。复合材 料玻璃化转变温度先降低、后上升、再降低的原因: TPU 是具有软段和硬段的嵌段共聚物,软段一般为聚 酯或者聚醚,而已知 PLA 可与某些聚酯或聚醚复合, 故当 TPU 质量分数较低(17%、20%)时,其分子结 构中的软段结构与 PLA 良好相容,起到改善复合材 料刚性的作用,玻璃化转变温度因此降低;而 TPU 含量增加时,PLA 与 TPU 的分子间作用力也变大, 因此复合材料刚性增强,表现为玻璃化转变温度升 高;但当 TPU 质量分数超过 25%时,对复合材料玻 璃化温度的影响显著,能使复合材料表现出 TPU 玻 璃化转变温度低的特点。



图 3 纯 PLA 及 PLA/TPU 复合材料的 DSC 曲线 Fig.3 DSC curves of pure PLA and PLA/TPU composites

Tab.1 DSC data of TPU/PLA composites								
TPU 质量分数/%	$t_{\rm g}/^{\rm o}{\rm C}$	$t_{\rm c}/^{\circ}{\rm C}$	$t_{\rm m}/^{\rm o}{\rm C}$	$\Delta H_{\rm cc}/({ m J}\cdot{ m g}^{-1})$	$\Delta H_{\rm m}/({ m J}\cdot{ m g}^{-1})$	Xc/%		
0	61.9	116.5	147.4	34.92	49.48	15.56		
17	59.8	127.1	147.9	18.73	32.39	17.58		
20	60	124	148.5	11.32	30.54	25.67		
25	62	124	148.5	33.78	51.47	25.2		
33	61.1	128.7	149.6	35.31	43.05	12.34		
50	61.5	126.7	148.7	39.58	48.32	18.68		

表 1 TPU/PLA 复合材料的 DSC 数据 Tab.1 DSC data of TPU/PLA composites

从表 1 中可以看出,复合材料结晶度随着 TPU 含量的增加呈现出先上升、后下降、再上升的变化趋势,原因是 TPU 是一种热塑性弹性体,结晶度很低, 但其硬段部分可以在共混中提供成核作用,故复合材料的结晶度比纯 PLA 的大;但 TPU 含量过高时会破 坏复合材料分子链结构的对称性,故结晶度又降低。 对应地,复合材料的熔融温度(*t*_m)也略高于纯 PLA, 但不同 TPU 含量的复合材料之间熔融温度差别不大。

图 3 还说明, TPU 的加入使 PLA 的冷结晶温度 (*t*_c)升高,但从表 1 可知,并不是 TPU 含量越高, 复合材料的冷结晶温度就越高。

2.4 TPU 含量对复合材料力学性能和动态 热力学性能的影响

从 PLA 及 PLA/TPU 复合物的柱状图 4 和数据表 2 中可以看出,纯 PLA 的拉伸强度最高,达到 66.81 MPa, 拉伸模量为 2 798 MPa,而断裂伸长率仅为 4.78%,表 现出明显的脆性行为。通过熔融共混的手段,加入聚 氨酯弹性体,PLA 由脆性断裂转为韧性断裂,含有 TPU 质量分数为 17%的 PLA/TPU 共混物的断裂伸长 率增大为 221.9%,提升了 217%;含有 TPU 质量分 数为 50%的 PLA/TPU 共混物断裂时伸长了 415.9%, 是纯 PLA 的 87 倍, PLA 的脆性得到了明显的改善。 在实验组范围内,随着 TPU 橡胶相含量的增加,复 合材料的断裂伸长率持续增加。当加入的 TPU 质量 分数分别为 17%、20%、25%时,复合材料的拉伸模 量(1970、1893、1788 MPa)和拉伸强度(53.94、 55.63、51.9 MPa)下降变化并不明显,这是因为 PLA 基体使材料保持原有的刚性,TPU 分散相大幅提高了 材料的韧性。通过物理共混,PLA 塑料和 TPU 弹性 体形成微相分离形态,使 PLA 的韧性增强,获得了 预期的复合材料,继续增加 TPU 的质量分数时,由 于 TPU 质量分数过量,导致材料的拉伸强度和拉伸 模量会逐渐减小。

纯 PLA 及 PLA/TPU 复合材料的 DMA 测试结果 见图 5 和表 2,图 5c为复合材料阻尼因子变化图。 从图 5 中可看出,不同 TPU 含量对复合材料的储能 模量、损耗模量及阻尼因子变化情况的影响。

储能模量是材料在动态的力作用下发生形变而 储存的能力,可以表征材料的弹性。从图 5a 可以看 出,添加 TPU 后所有样品的初始储能模量在总体上 降低,且初始模量的降低趋势随着 TPU 含量的增加 而增加。这是因为 PLA 的分子质量百分数在逐渐降 低,而且 TPU 的储能模量不如前者。当 TPU 含量较





表 2

PI A/TPU 复合材料的力学性能有关数据

Tab.2 Mechanical properties data of TPU/PLA blends							
TPU 质量分数/%	拉伸模量/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%				
0	2798	66.81	4.78				
17	1970	53.94	221.9				
20	1893	55.63	251.9				
25	1788	51.9	279.1				
33	1471	41.04	342.8				
50	1126	36.06	415.9				



图 5 TPU 质量分数对 PLA/TPU 复合材料动态热力学性能的影响 Fig.5 Effect of TPU content onthermodynamic properties of PLA/TPU composites

低时,TPU的软段结构起到改善PLA 脆性大的作用, 使得复合材料的分子链柔软,表现为刚性变小;但TPU 分子中含有极性基团氨基甲酸酯(-NH-COO-),所 以当TPU质量分数差别不显著时(17%和20%),TPU 含量稍多的复合材料中的分子间作用力稍强,表现 为材料的储能模量稍微高,对应到图5a中就是TPU 质量分数为20%的复合材料初始储能模量相较于 TPU质量分数为17%的复合材料初始储能模量上 升。这便是样品为50%PLA+50%TPU时的初始储能 模量最低的原因。具体来说,在温度为30℃左右 时,纯PLA的刚性最大,其储能模量为2658 MPa; 而50%PLA+50%TPU复合材料的储能模量下降到 了1255 MPa。从图5中还能看出在50℃之前复合材 料处于玻璃态,随着温度的上升,分子链段开始运动, 复合材料由玻璃态转向高弹态,储能模量下降,柔顺 性变好。

阻尼因子是损耗模量与储能模量之比,用以表征 材料的动力学损耗。从图 4c 可以看出,随着 TPU 含 量的增加,复合材料的阻尼因子变小、温度变化对复 合材料阻尼因子的影响减小,说明复合材料弹性更 好。从表 3 可以看出,加入 TPU 后复合材料的玻璃 化温度 (t_g)有明显的降低,如 TPU 质量分数为 20% 的复合材料的玻璃化温度由纯 PLA 的 68.6 ℃降到了 61.6 ℃,这可以扩大材料的温度使用范围。由于不同 测试之间的误差,DMA 所得的 t_g 数据与 DSC 曲线的 略有不同,但趋势是一致的,即随着 TPU 含量的增 加,材料的玻璃化转变温度大体上呈现出降低趋势, 材料的柔性变好。

	t/°C –	储能模量/MPa				
IPU 质重分数/%		30 °C	90 °C			
0	68.8	2 658	3.2			
17	61.7	1 928	4.2			
20	61.1	2 065	7.8			
25	62.7	1 763	13.5			
33	61.8	1 583	10.6			
50	61.1	1 255	17.5			

表 3 纯 PLA 及 PLA/TPU 复合材料 DMA 数据 Tab.3 DMA data of pure PLA and PLA/TPU composites

图 5a 和图 5b 可以共同说明,在升温过程中,材 料从玻璃态向高弹态转变时,储能模量降低,损耗模 量升高,在升温范围内,损耗模量和阻尼达到峰值, 此时的温度即为表 3 中材料的玻璃化温度。

2.5 TPU 含量对复合材料流变特性的影响

测试了不同 TPU 含量的 PLA/TPU 复合材料在 200 ℃时的流变特性,复合材料的黏度(η)、储能模 量(G)和损耗模量(G")的结果见图 6。由图 6 可 知,纯 PLA 的黏度最小,随剪切频率增大而减小的 程度不大; PLA/TPU 复合材料的黏度随着剪切频率 的增大而减小,表现出假塑性流体剪切变稀的特点。 随着 TPU 含量的增加,剪切频率的改变对复合材料

10

黏度的影响总体上增大,且在实验的含量范围内, TPU 的含量越高,PLA/TPU 复合材料的初始黏度也 越大,这也可以说明 PLA 分子与 TPU 分子间存在氢 键作用。随着 TPU 含量的增加,二者之间的氢键作 用明显增强,即 TPU 含量越高,氢键化程度越高, 分子链之间的相互作用越强,分子链运动阻力增加, 这导致复合材料的损耗模量和储能模量也随 TPU 含 量的增加而变大。综合考虑 TPU 软段对 PLA 的影响 和 TPU 与 PLA 的分子间作用力这 2 个因素,复合材 料为 67%PLA+33%TPU 时,TPU 中的聚酯或聚醚能 与 PLA 良好相容,从而改善复合材料的刚性,二者 之间的相互作用力也没有明显阻碍分子链运动,故其 黏度、损耗模量和储能模量均最大。



图 6 200℃下 PLA/TPU 复合材料的流变特性 Fig.6 Rheological behaviorof PLA/TPU composites at 200℃

3 结语

通过熔融共混工艺成功制备了 PLA/TPU 复合材料。从 DMA 和 DSC 的分析结果来看, TPU 的加入可使复合材料的玻璃化转变温度降低,改善 PLA 材料在室温状态下的弹性行为。热重分析试验表明, PLA/TPU 复合材料随 TPU 含量的增加,最快分解温度有较明显地上升,说明加入 TPU 可提高复合材料 热稳定性。流变试验结果表明,随着 TPU 含量的增加,PLA 与 TPU 之间的作用也在增强,储能模量和损耗模量升高,因此,可以利用 TPU 制得相较于纯PLA, 韧性、弹性、延展性和冲击性能均有改善的PLA/TPU 熔融共混复合材料。

参考文献:

- CHI Hai, SONG Shi-xu, LUO Man, et al. Effect of PLA Nanocomposite Films Containing Bergamot Essential Oil, TiO₂ Nanoparticles, and Ag Nanoparticles on Shelf Life of Mangoes[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 249: 192-198.
- [2] DASAN Y K, BHAT A H, AHMAD F. Polymer Blend of PLA/PHBV Based Bionanocomposites Reinforced with Nanocrystalline Cellulose for Potential Application as Packaging Material[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 1323-1332.
- [3] PISCOPO A, ZAPPIA A, DE BRUNO A, et al. Use of Biodegradable Materials as Alternative Packaging of Typical Calabrian Provola Cheese[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 21: 100351-100351.
- [4] SHAHIRUDDIN, HASSAN M A, SINGH M, et al. Poly Lactic Acid, Poly Acrylic Acid and Ethanol Based Bio-Materials for PCF Design[J]. Materials Science Forum, 2020, 4863: 377-383.
- [5] CUI Zhi-xiang, WU Jia-hui, CHEN Jia-nuo, et al. Preparation of 3-D Porous PVDF/TPU Composite Foam with Superoleophilic/Hydrophobicity for The Efficient Separation of Oils and Organics from Water[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 1-18.
- [6] MO Xian-zhong, WEI Fu-xiang, TAN Deng-feng, et al. The Compatibilization of PLA-g-TPU Graft Copolymer on Polylactide/Thermoplastic Polyurethane Blends[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(17): 19-640.

- [7] NOFAR M, MOHAMMADI M, CARREAU P J. Effect of TPU Hard Segment Content on The Rheological and Mechanical Properties of PLA/TPU Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(45): 49387-49398.
- [8] SAMOUH Z, MOLNAR K, BOUSSU F, et al. Mechanical and Thermal Characterization of Sisal Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(3): 529-537.
- [9] NOFAR M, SACLIGIL D, CARREAU P J, et al. Poly (lactic acid) Blends: Processing, Properties and Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 125: 307-360.
- [10] YUN S J, GWAN H B, MAHDI H, et al. Maintaining Electrical Conductivity of Microcellular MWCNT/TPU Composites after Deformation[J]. Composites Part B, 2021, 223: 109113-109113.
- [11] WU Gui-qing, YANG Zhi-peng, ZHANG Zhen-yi, et al. High Performance Stretchable Fibrous Supercapacitors and Flexible Strain Sensors Based on CNTs/ MXene-TPU Hybrid Fibers[J]. Electrochimica Acta, 2021, 395: 139141-139141.
- [12] LI Yan, JIA Jin, YU Hua, et al. Macromolecule Relaxation Directed 3D Nanofiber Architecture in Stretchable Fibrous Mats for Wearable Multifunctional Sensors[J]. ACS applied materials & interfaces, 2022, 14(13): 15678-15686.
- [13] CHEN Jiang-ping, CHEN SC, WU Xiao-qiong, et al. Multilevel Structured TPU/PS/PA-6 Composite Membrane for High-Efficiency Airborne Particles Capture: Preparation, Performance Evaluation and Mechanism Insights[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 633: 119392-119392.
- [14] LIU Lung-Chang, LIANG Wen-chung, CHEN Chien-ming. Manufacture of Recyclable Thermoplastic Polyurethane (TPU)/Silicone Blends and Their Mechanical Properties[J]. Manufacturing Letters, 2022, 31: 1-5.
- [15] JALALI A, KIM J H, ZOLALI A M, et al. Peculiar Crystallization and Viscoelastic Properties of Polylactide/Polytetrafluoroethylene Composites Induced by In-situ Formed 3D Nanofiber Network[J]. Composites Part B, 2020, 200: 108361-108361.