

PP 极性改性的性能研究

陈泉, 何洋*, 秦强强, 林伟葳, 徐凤鸣, 赵波

(公牛集团股份有限公司未来研究院, 浙江 慈溪 315300)

摘要: 为解决非极性聚丙烯(PP)材料因表面自由能低导致的黏接、喷涂失效问题, 研究采用熔融共混法制备马来酸酐接枝聚丙烯(MAH-g-PP)改性PP体系, 探究极性官能团对基体界面性能影响。采用接触角、氧化诱导时间、黏接强度、涂层附着力等评价方式, 揭示MAH-g-PP含量对材料表面自由能、热氧老化、界面黏接及喷涂附着的影响规律。结果表明: 随MAH-g-PP含量的增加, 改性材料的水接触角降低, 表面自由能提高, 界面黏接强度提升, 但热氧稳定性劣化。喷涂测试中, 所有改性方案均出现百格剥落与纸带磨损失效, 表明现有接枝率下的极性增量仍不足以满足与涂料化学键合的需求。结果表明, 突破MAH-g-PP合成技术瓶颈、提高接枝率以进一步强化PP极性, 是解决其界面黏接与喷涂失效问题的关键路径。

关键词: 聚丙烯; 马来酸酐接枝; 表面自由能; 界面黏接; 喷涂附着性

中图分类号: TQ325.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0086-05

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.016

Study on Performance of PP Polarity Modification

CHEN Quan, HE Yang*, QIN Qiangqiang, LIN Weiwei, XU Fengming, ZHAO Bo

(Future Research Institute, Bull Group Co., Ltd., Cixi 315300, China)

Abstract: To address the issues of poor adhesion and coating failure in non-polar polypropylene (PP) materials due to low surface free energy, the study prepared a maleic anhydride-grafted polypropylene (MAH-g-PP) modified PP system via melt compounding, investigating the impact of polar functional groups on the interfacial properties of the matrix. Evaluation methods such as contact angle, oxidation induction time, adhesion strength, and coating adhesion were employed to reveal the influence of MAH-g-PP content on the material's surface free energy, thermal oxidation aging, interfacial adhesion, and coating attachment. The results showed that as the MAH-g-PP content increased, the water contact angle of the modified material decreased, the surface free energy improved, and the interfacial adhesion strength was enhanced, while the thermal oxidation stability deteriorated. In the coating tests, all modified schemes exhibited cross-hatch peeling and tape wear failures, indicating that the current grafting rate and the resulting increase in polarity were still insufficient to meet the requirements for chemical bonding with the coating. The study concluded that breaking through the technical bottleneck in MAH-g-PP synthesis and increasing the grafting rate to further enhance the polarity of PP are key approaches to solving the problems of interfacial adhesion and coating failure.

Keywords: PP; Maleic anhydride grafting; Surface free energy; Interfacial adhesion; Coating adhesion

聚丙烯(PP)作为通用热塑性塑料, 因其优异的机械强度、绝缘性、耐热性、耐化学腐蚀性^[1-3]以及便捷的加工性和低成本等特性, 被广泛应用于汽车部件、电子电工、电力电缆、包装材料及医疗器械等领域^[4-6]。然而, PP中C—H键的非极性特征使其表面能极低, 在加工过程中易形成弱边界层。这导致其在涉及界面相互作用的特定场景(如黏

接、涂层复合等)中的应用面临挑战^[7]。低表面能直接导致润湿性差, 进而造成黏接剂/涂料与基体间物理锚定作用弱、化学键合缺失^[8]。

目前, 工业生产中主要依赖物理或化学后处理技术来改善PP表面特性, 但这些方法各有局限。火焰处理通过高温氧化在表面生成羰基、羧基等极性基团, 但处理深度

收稿日期 Submitted date 2025-04-11; 修回日期 Revised date 2025-05-15; 录用日期 Accepted date 2025-06-09

*联系人, heyang@gongniu.cn

引用本文: 陈泉, 何洋, 秦强强, 等. PP极性改性的性能研究[J]. 塑料科技, 2026, 54(2): 86-90.

Citation: CHEN Q, HE Y, QIN Q Q, et al. Study on performance of PP polarity modification[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 86-90.

浅且时效性差,储存7 d后表面能衰减超过30%^[9];等离子体改性利用高能粒子轰击引入含氧/氮官能团,然而改性层稳定性差,处理后暴露于空气中会因低分子量氧化产物的迁移而快速失效^[10];机械粗化通过喷砂等物理处理增大比表面积,但会诱发应力集中,降低材料的疲劳寿命^[11];化学试剂处理采用铬酸、硫酸混合液或臭氧氧化等化学法刻蚀表面并引入极性基团,虽可提升润湿性,但强腐蚀性试剂会导致PP分子链断裂,且产生含重金属废水,面临严峻的环保压力^[12]。这些方法不仅工艺复杂、成本高昂,更难以实现改性效果的持久性,严重制约PP在高附加值领域的应用。

将马来酸酐以接枝方式引入PP分子链,在维持基体力学性能的前提下实现材料整体极性提升^[13]。本文摒弃PP表面修饰的被动策略,转向本体的极性化改性设计,探究马来酸酐接枝改性聚丙烯(MAH-g-PP)的表面能极性与界面黏接强度及涂层附着性能演变规律。

1 实验部分

1.1 主要原料

MAH-g-PP,接枝率1.5%,自制;共聚PP,PP7033N,埃克森美孚公司;单组分室温硫化硅橡胶,9662Y15,回天新材料有限公司;底漆,JW-611D791,江门市冠华科技有限公司;面漆,紫外线(UV)金属漆,三和精化集团。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱仪,Cary 630,安捷伦科技有限公司;接触角测试仪,KZS-21,东莞市科众精密仪器有限公司;万能试验机,CMT4102,新三思实验设备有限公司;智能扭矩测试仪,FD210,杭州伏达光电技术有限公司;差示扫描量热仪(DSC),DSC400,珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司;影像测试仪,VMC432,苏州天准科技股份有限公司;百格测试仪,CW-110,上海诚卫仪器科技有限公司;纸带摩擦测试仪,FCA-7-IBB,翁开尔(上海)国际贸易有限公司;高温试验箱,HD-103C,深圳宏之都科技有限公司;双螺杆挤出机,32Mc¹⁸,科倍隆(南京)机械有限公司;注塑机,MA1600II,海天塑机集团有限公司;全自动点胶机,HZ-331,深圳市鸿展自动化设备有限公司;全自动喷涂线,定制,浙江九通智能装备有限公司;高速混合机,VSH-0.1,南通德尔特混合设备有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 极性改性PP粒料及注塑件的制备

将MAH-g-PP与共聚PP按质量比0:100、25:75、50:50、75:25、100:0精确称量(精度 ± 0.1 g),采用高速混合机(转速800 r/min,混合时间5 min)实现预分散。将混合料经双螺杆挤出机(长径比40:1,温度梯度190~210 °C)熔融共混挤出造粒,随后在鼓风干燥箱(80 °C,4 h)去除水分,得到不同MAH-g-PP含量的改性PP粒料。

将除水分后的5个改性PP粒料逐一分别加入装有样板模具(75.0 mm \times 45.0 mm \times 1.5 mm)和圆形灯罩模具

(96.0 mm \times 72.0 mm \times 1.5 mm)的MA1600II注塑机,在200~210 °C条件下熔融塑化,调整至适当的注塑压力和射速,注塑制备出样板和圆形灯罩。

1.3.2 黏结测试样品的制备

不同改性PP方案制备的样板各取10个,其中5个在距离底部10 mm处划线并固定于治具中,确保全自动点胶机在划线区域内相同位置点胶,控制单组分室温硫化硅橡胶的出胶量(1 mL/min),同时开启点胶和载有样板治具的传送带(传送速率2 m/min)进行打胶。上胶完成后,用另外5个样板底部与上胶样板划线处对齐进行黏结,用100 g砝码对黏结处进行压制,室温固化48 h,完成黏结拉力测试样品的制备。

不同改性PP方案制备的圆形灯罩各取5个,固定于与其匹配的转盘治具中(转速30 r/min),调整打胶枪头至灯罩底部打胶位置,控制单组分室温硫化硅橡胶出胶量(1 mL/min),同步开启转盘、自动点胶,完成点胶后迅速与柱形灯底座进行黏结,室温固化48 h,完成黏结扭矩测试样品制备。

1.3.3 喷涂样件的制备

不同改性PP方案制备的样板各取10个,逐一固定在自动喷涂线的制件固定槽,样品随全自动喷涂线完成擦拭、静电除尘、调油、底漆喷涂、底漆烘烤、UV喷涂、UV流平、UV固化、下料等工序,完成喷涂样品的制备。

1.4 性能测试与表征

FTIR测试:将共聚PP基料与MAH-g-PP分别进行傅里叶变换红外光谱测试,比对谱图特征峰。测试范围4 000~600 cm^{-1} 。

接触角测试:将不同改性PP方案制备的样板置于接触角测试仪载物台,调整滴液针头使其显现在图像中心,调整手轮至图像清晰,分别用蒸馏水和正十六烷两种液体进行滴液,采集液体在样板表面的图像,用切线法测试出液体在样板表面的接触角,每种液体对不同改性PP方案样板各滴液3次,取平均值。

氧化诱导时间(OIT)测试:差示扫描量热仪预热完成后,将装有改性PP方案样料(5~15 mg)铝坩埚及参比样坩埚放入仪器测量槽,盖上盖子,先通氮气5 min,气流速度(20 \pm 5) mL/min,后在氮气氛围中以20 °C/min的升温速率从室温至230 °C,恒温3 min后将气体切换成氧气,气流速度(20 \pm 5) mL/min,继续恒温,直至放热峰完全出现后5 min终止试验,用切线分析法标定,切线交点与通氧开始的时间差即为OIT。

粉化性能测试:将各改性PP方案样板放置于高温试验箱,温度设置150 °C,开启鼓风模式(风速1~3 m/s),进行老化试验,每日点检1次,记录各材料方案的粉化时间。

黏结拉力测试:用万能试验机对黏结样板的进行拉伸试验,上下夹具头部各与黏结样板的黏结面底部对齐,从而保证样品拉伸间距一致,拉伸速度50 mm/min,记录各

改性PP方案的拉力及距离变化值。

黏结扭矩测试:将各改性PP方案注塑的灯罩与灯体进行粘接,安装至智能扭矩测试仪,匀速(转速30 r/min)旋转PP灯罩,直至脱胶灯罩与灯体分离,记录各改性PP方案的黏结扭矩。

形貌表征:将各改性PP方案样板进行油漆喷涂处理,置于影像测试仪中,对准物镜,选择统一的放大倍数,调整至清晰图像,逐一进行表面形貌的图片记录。

涂层附着力测试:用百格刀在喷涂样板中心位置附近内划10×10个1 mm×1 mm的小网格,每一条划线的深度触及油漆涂层的底层,用毛刷将测试区的碎片刷干净,用黏附力350~400 g/cm的胶带粘住被测小网格区域,并用橡皮擦用力擦拭胶带,静置3 min左右,成90°迅速扯下胶纸,同一个位置进行3次相同实验。观察各改性PP方案的油漆剥落情况,若整格油漆剥落或超过5%总面积,则判定附着力不合格。

涂层耐磨性测试:用175 g压力的纸带对各改性PP的喷涂样板进行摩擦试验,每隔10圈观察一次涂层磨损露底情况,要求经100圈摩擦后涂层不脱落、露底,否则判定不合格。

2 结果与讨论

2.1 PP与MAH-g-PP的FTIR分析

图1为PP与MAH-g-PP的FTIR谱图。从图1可以看出,MAH-g-PP在1 790 cm^{-1} 与1 718 cm^{-1} 处出现显著双峰,分别归属于酸酐羰基(C=O)的不对称与对称伸缩振动^[14],而PP在该区域无特征吸收峰。此双峰的出现证实了马来酸酐单体已通过共价键合成功接枝至PP分子链。此外,PP主链特征峰为1 457 cm^{-1} 处的一 CH_2 弯曲振动和1 376 cm^{-1} 处的一 CH_3 弯曲振动^[15-16],在接枝前后未发生明显位移或强度变化,表明接枝反应未破坏PP的晶体结构,上述结果充分说明本研究采用的MAH-g-PP实现了本体极性功能化。

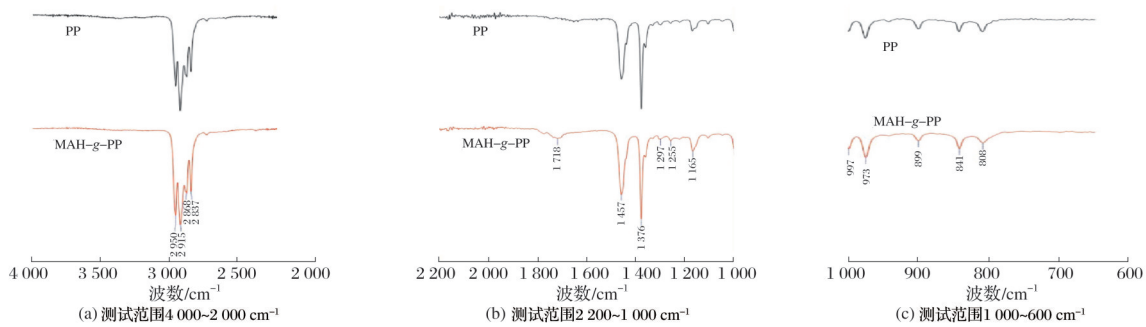


图1 PP与MAH-g-PP的FTIR谱图

Fig.1 FTIR spectra of PP and MAH-g-PP

2.2 极性改性PP接触角及表面能分析

图2为不同极性改性PP的水接触角,表1为不同极性改性PP的接触角和表面自由能。从图2和表1可以看出,随着MAH-g-PP质量分数从0增至100%,材料表面水接触角由106.5°降低至92.5°,正十六烷接触角从14.84°降低至6.99°,均呈现递减趋势。这一现象证实了马来酸酐接枝引入的极性基团(C=O)在共混体系中发挥了关键作用。根据Young润湿理论^[17],接触角的减小直接反映了材料表面能的提升。通过OWRK方法Owens、Wendt、Rabel和Kaelble模型^[18-20]计算也发现,表面能从26.4 mN/m增至29.1 mN/m。上述结果充分证明随着MAH-g-PP含量的增加可在一定程度上提升PP的极性。

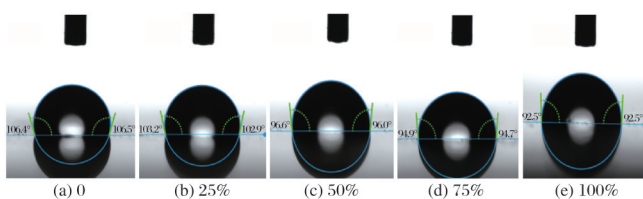


图2 不同极性改性PP的水接触角

Fig.2 Water contact angles of PP modified with different polarities

表1 不同极性改性PP的接触角和表面自由能

Tab.1 Contact angles and surface free energy of PP modified with different polarities

$W_{\text{MAH-g-PP}}/\%$	水接触角/ (°)	正十六烷接触角/ (°)	表面自由能/ ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
0	106.5	14.84	26.4
25	103.1	10.77	27.3
50	96.3	10.52	28.4
75	94.8	8.13	28.9
100	92.5	6.99	29.1

2.3 极性改性PP抗氧化及粉化性能分析

图3为不同极性改性PP的OIT。从图3可以看出,随着MAH-g-PP质量分数从0增至100%,材料的OIT呈现递减趋势,从3.576 min下降至0.300 min。主要原因为PP分子链上马来酸酐羰基(C=O)的增加,降低分子链的规整性,削弱了PP的结晶能力,在无定形区比例增加使氧气扩散系数^[21-23],加速氧化进程,从而表现为氧化诱导时间缩短,抗热氧能力下降。

表2为不同极性改性PP的粉化性能。从表2可以看出,MAH-g-PP耐热氧粉化时间极短。主要原因为:一方

面,接枝反应引入的羰基更易发生氧化断链,进而引发自催化降解;另一方面,接枝链的空间位阻抑制了PP分子链的缠结,加速了热氧老化下的结构崩塌,导致材料在150 °C热氧老化后粉化时间显著缩短。本研究表明,随着MAH-g-PP含量的增加,材料的热氧粉化速率会加快。因此,对于有耐老化要求的产品,需要添加受阻酚类等可捕获自由基的抗氧化剂,以改善材料的热氧粉化性能^[24-26]。

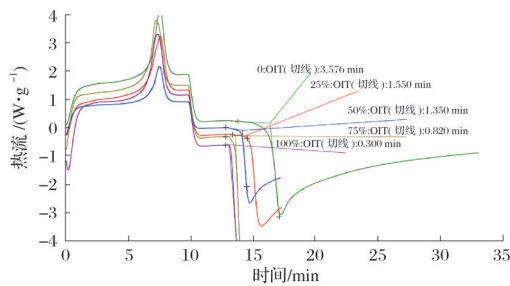


图3 不同极性改性PP的OIT

Fig.3 OIT of PP modified with different polarities

表2 不同极性改性PP的粉化性能

Tab.2 Powdering performance of PP modified with different polarities

$w_{\text{MAH-g-PP}}/\%$	150 °C粉化时间/h
0	527
25	443
50	277
75	162
100	15

2.4 极性改性PP黏结性能分析

图4为不同极性改性PP的黏结拉力,表3为不同极性改性PP灯罩的黏结扭矩。从图4和表3可以看出,随着MAH-g-PP含量的增加,PP与单组分室温硫化硅橡胶的界面黏接强度呈增长趋势。出现这一现象的原因可能在于极性基团对界面相互作用的双重优化有关^[27],极性基团(如酸酐羰基)通过提升表面能极性使黏接剂能够充分铺展并与之形成化学键力,增强锚定效应。

2.5 极性改性PP对油漆喷涂附着性能的影响

2.5.1 油漆在极性改性PP表面的沉积情况

图5为油漆在极性改性PP表面的沉积情况。从图5可以看出,随着MAH-g-PP含量的增加,油漆在材料表面的覆盖率呈增长趋势,这可能与黏接剂的黏接提升原理类似,极性基团对界面相互作用的双重优化有关,极性基团(如酸酐羰基)通过提升表面能极性,使油漆能够充分铺展、渗透并形成一定的化学键力,增强附着性^[28-29]。

2.5.2 极性改性PP的喷涂附着力、耐磨性分析

图6为不同极性改性PP的喷涂百格验证结果。从图6可以看出,随着MAH-g-PP含量的增加,涂层剥落面积虽随着极性增加有一定的减少,但各方案剥落面积均超过

5%,附着力测试均不合格;纸带耐摩擦测试各方案仅经10圈摩擦均已涂层露底,耐磨性亦不合格。

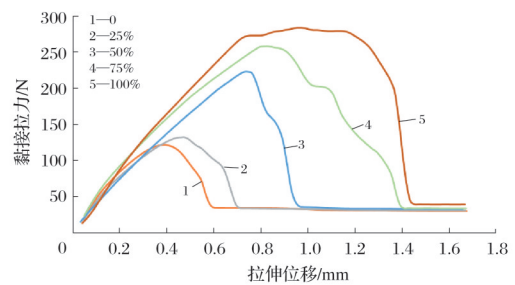


图4 不同极性改性PP的黏接拉力

Fig.4 Adhesive tensile strength of PP modified with different polarities

表3 不同极性改性PP灯罩的黏结扭矩

Tab.3 Adhesive torque of PP lampshades modified with different polarities

$w_{\text{MAH-g-PP}}/\%$	黏结扭矩/(N·m)
0	2.2
25	2.3
50	2.5
75	2.9
100	3.2

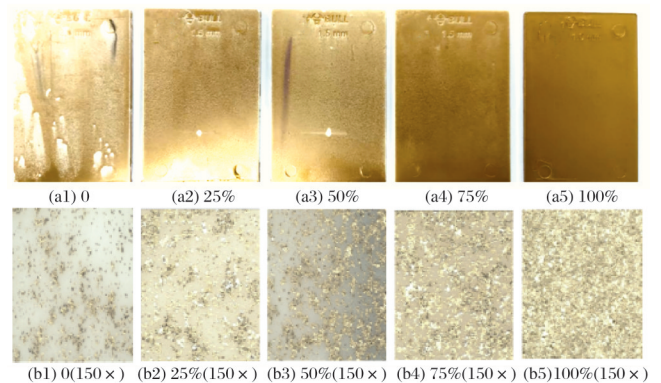


图5 油漆在极性改性PP表面的沉积情况

Fig.5 Deposition condition of paint on polar-modified PP surface

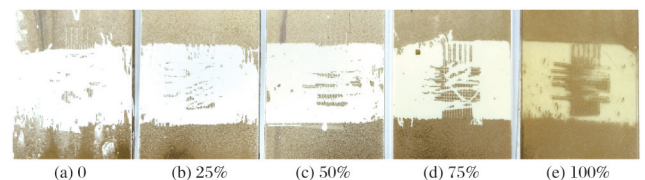


图6 不同极性改性PP的喷涂百格验证结果

Fig.6 Spray cross-cut test results of PP modified with different polarities

综上所述,本研究方案的极性改性PP在有限的极性增量下对油漆的附着改善不足;其最高表面自由能(29.1 mN/m)与喷涂性能较好的丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)的表面自由能(≥ 34 mN/m)相比差距较大。因此,想要改善极性PP的喷涂性能还需要突

破接枝PP合成的技术瓶颈,进一步提高接枝率从而更大程度地提高PP的极性。

3 结论

本研究将MAH-g-PP与共聚PP共混,改善PP表面自由能,其极性、亲水性随MAH-g-PP含量的增加而增加,表面能从26.4 mN/m提升至29.1 mN/m,水接触角从106.5°降至92.5°。随着MAH-g-PP含量的增加,极性改性PP的耐热氧化性能呈现衰退趋势。一方面接枝PP分子链中羰基易氧化断裂,引发自催化降解;另一方面接枝链的空间位阻抑制了PP分子链的缠结,加速热氧化下的结构崩塌。若在耐热氧化要求的产品中使用,则需要增加抗氧剂进行改性。随着MAH-g-PP含量的增加,极性改性PP与黏接剂(单组分室温硫化硅橡胶)的黏结强度逐渐增加,且100% MAH-g-PP可满足灯罩的黏结扭矩要求。

本研究的极性改性PP,因其极性增量有限(最高仅为29.1 mN/m)与ABS、PC相比表面自由能差距较大,故其对油漆喷涂的附着力改善不明显。因此,应进一步提高MAH-g-PP的接枝率,通过扩大极性增量来改善PP的喷涂性能。

参考文献

- [1] WANG X, YUAN H Y, PAN Y M, et al. Creep behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene composites via twice melt injection molding[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2019, 2(3): 102-109.
- [2] 方丽华, 李非凡, 董茹欣, 等. 聚对苯二甲酸丁二醇酯共混改性聚丙烯的耐热性能研究[J]. *塑料科技*, 2024, 52(11): 13-18.
- [3] 董婧晗, 赵一权, 张铜柱, 等. 汽车保险杠用再生聚丙烯材料的性能研究[J]. *中国塑料*, 2022, 36(12): 121-126.
- [4] 刘茜. 用于汽车内饰的空心玻璃微珠增强聚丙烯材料的配方研究[J]. *上海涂料*, 2022, 60(6): 5-7.
- [5] 高鹏, 赵傲, 王钟颖, 等. 聚丙烯材料在电力电缆应用中的研究进展[J]. *绝缘材料*, 2023, 56(8): 1-10.
- [6] 张雯嘉, 王伟, 袁浩, 等. 接枝聚丙烯电缆绝缘材料的电树枝特性及机理[J]. *电工技术学报*, 2024, 39(1): 88-98.
- [7] LIN Y, LI H, WANG Q, et al. Effect of plasma surface treatment of aluminum alloy sheet on the properties of Al/Gf/PP laminates[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145062.
- [8] 鲍春阳, 刘文娟. 难粘塑料的表面处理[J]. *化学与粘合*, 2002(4): 190-191, 197.
- [9] 王灿耀, 杨波, 吴国峰, 等. 免火焰处理聚丙烯保险杠材料的制备与表征[J]. *塑料工业*, 2013, 41(10): 106-109.
- [10] 孙刚, 左立增. 常压低温等离子体处理工艺对聚丙烯表面润湿张力的影响[J]. *合成材料老化与应用*, 2022, 51(2): 8-10, 101.
- [11] 王锐锋, 张广宏, 申太英. 聚丙烯塑料(PP)涂装前的表面处理方法[J]. *现代涂料与涂装*, 2011, 14(2): 58-59, 62.
- [12] 曹玉廷, 许乾慰. 合成试剂对塑料表面的化学处理[J]. *现代塑料加工应用*, 2003, 15(3): 34-36.
- [13] 谢海生, 兰修才, 李谦, 等. 低挥发高接枝率马来酸酐接枝聚丙烯的制备及其在增强聚丙烯材料中的应用[J]. *塑料工业*, 2022, 50(10): 149-153.
- [14] 李志远. 马来酸酐接枝改性聚丙烯基复合材料力学与直流电性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2023.
- [15] 王海旭. PP-g-MAH与氨基化纳米二氧化硅协同增强CF/PP复合材料性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2024.
- [16] 何跃龙, 王建, 何其超. 聚丙烯单聚合物复合材料的制备方法及应用研究现状[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(11): 169-174.
- [17] YOUNG T. III. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philosophical Transactions of The Royal Society of London*, 1805 (95): 65-87.
- [18] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741-1747.
- [19] RABEL W. Einige aspekte der benetzungstheorie und ihre anwendung auf die untersuchung und veränderung der oberflächeneigenschaften von polymeren[J]. *Farbe Und Lack*, 1971, 77(10): 997-1005.
- [20] KAELBLE D H. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids[J]. *The Journal of Adhesion*, 1970, 2(2): 66-81.
- [21] 胡全超, 辛超, 黄立辉, 等. 加工与老化对等规聚丙烯结构与性能的影响[J]. *塑料科技*, 2022, 50(11): 55-60.
- [22] 焦旗, 李瑞龙, 陈凑喜, 等. 基于三元复合抗氧剂体系煤基PP的使用寿命预测研究[J]. *中国塑料*, 2022, 36(1): 15-24.
- [23] 郑鹏程, 李瑞龙, 陈凑喜, 等. 新型三元复配抗氧体系的设计及其在煤基均聚PP中的应用[J]. *中国塑料*, 2021, 35(12): 1-8.
- [24] 郝春波, 郑树松, 肖大君, 等. 不同受阻胺光稳定剂与成核剂对聚丙烯光老化性能影响[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(2): 106-112.
- [25] 王沈帅. 基于受阻酚-二苯甲酮衍生物的抗老化助剂设计、合成及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2024.
- [26] 葛喜慧, 刘义, 韩李旺, 等. 不同抗氧剂体系对聚丙烯加工稳定性的影响[J]. *塑料科技*, 2024, 52(2): 36-39.
- [27] 张俊涛, 谢明, 段克尧, 等. 聚丙烯/羟基化聚丙烯共混膜的增容[J]. *功能高分子学报*, 2023, 36(6): 554-560.
- [28] 赵飞, 徐斌, 程豪华. 聚丙烯的改性对漆膜机械性能的影响研究[J]. *涂层与防护*, 2023, 44(12): 17-22.
- [29] 杨兴成, 王溢, 陈婕. POE对改性聚丙烯力学性能以及内饰油漆附着力的影响[J]. *塑料科技*, 2024, 52(7): 33-37.