

# 无溶剂有机硅改性环氧涂料的制备及其性能研究

郑泽禹<sup>1</sup>, 魏铭<sup>1</sup>, 刘晓芳<sup>1</sup>, 李圆<sup>1</sup>, 李博<sup>2</sup>, 王睿<sup>1</sup>, 柯须仁<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 化学化工与生命科学学院, 武汉 430070;

2. 淄博恒世科技发展有限公司, 山东 淄博 255088)

**摘要:** **目的** 改善无溶剂环氧涂料疏水性能及耐候性能, 增强其在海洋环境下的应用前景。**方法** 利用氨基硅油改性环氧树脂, 再将其配制成无溶剂环氧清漆。采用红外光谱表征改性结果, 通过铅笔硬度测试、画圈附着力测试、柔韧性测试、耐冲击性测试、接触角测试、热失重测试及交流阻抗测试, 分别评价涂层的硬度、附着力、柔韧性、耐冲击性、表面能、耐热性和防腐性能, 并通过扫描电镜对涂层断面形貌进行分析。**结果** 环氧树脂与氨基硅油质量比为 8 : 2 时, 所得涂料与未改性无溶剂环氧涂料对比, 其水接触角由 78° 提升至 108°, 柔韧性由 1 mm 提升至 0.5 mm, 耐冲击高度由 40 cm 提升至 50 cm, 低频阻抗由  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  提升至  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 热失重为 50% 时的分解温度由 387 °C 提升至 428 °C, 涂层出现一定分层现象, 其硬度由 2H 降低至 H, 涂层的综合性能较为优异。但当氨基硅油过量加入 (环氧树脂与氨基硅油质量比为 7 : 3) 时, 涂层综合性能出现明显下降。**结论** 适量氨基硅油的加入不仅可以提升无溶剂环氧涂料抗冲击能力、疏水及耐热性能, 而且还能使涂层表面更致密, 从而增强其对腐蚀介质的阻隔效果。

**关键词:** 环氧; 有机硅; 无溶剂; 电化学阻抗谱; 防腐蚀; 涂料

**中图分类号:** TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0008-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.002

## Preparation and Properties of Solvent-free Silicone Modified Epoxy Coatings

ZHENG Ze-yu<sup>1</sup>, WEI Ming<sup>1</sup>, LIU Xiao-fang<sup>1</sup>, LI Yuan<sup>1</sup>, LI Bo<sup>2</sup>, WANG Rui<sup>1</sup>, KE Xu-ren<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Zibo Hengshi Technology Development Co., Ltd, Zibo 255088, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the hydrophobic property and weather resistance of solvent-free epoxy coatings and enhance their application prospects in the marine environment. The solvent-free epoxy resin was modified with amino silicone oil, and then it was formulated into a solvent-free epoxy coating. The modified result was characterized by FTIR. The hardness, adhesion, flexibility, impact resistance, surface energy, heat resistance and corrosion resistance of the coating were respectively evaluated by pencil hardness test, circle adhesion test, flexibility test, impact resistance test, contact angle test, thermal weight loss test and EIS test. The cross-section morphology of the coating was observed by SEM. When the ratio of epoxy resin to amino silicone oil was 8 : 2, the water contact angle of modified solvent-free epoxy coating increased from 78° to 108°, flexibility from 1 mm to 0.5 mm, the impact resistance height from 40 cm to 50 cm, low-frequency impedance from  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  to

收稿日期: 2018-07-03; 修订日期: 2018-09-05

Received: 2018-07-03; Revised: 2018-09-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51272191)

Fund: Supported by the National Nature Science Foundation of China (51272191)

作者简介: 郑泽禹 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋防腐涂料。

Biography: ZHENG Ze-yu (1994—), Male, Master, Research focus: marine anti-corrosion coating.

通讯作者: 魏铭 (1965—), 男, 副教授, 主要研究方向为涂料与涂装技术。邮箱: 1760777241@qq.com

Corresponding author: WEI Ming (1965—), Male, Associate professor, Research focus: coating and coating technology. E-mail: 1760777241@qq.com

$10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , and the decomposition temperature from 387 °C to 428 °C for 50% heat loss. However, the hardness decreased from 2H to H. When the coating had obvious delamination, but the overall performance of the coating was better. When the mass ratio of the epoxy resin to the excessively added aminosilicone oil was 7 : 3, the overall performance of the coating was significantly decreased. Therefore, the addition of appropriate amount of amino silicone oil can not only improve the impact resistance, hydrophobicity and heat resistance of solvent-free epoxy coatings, but also can provide a denser coating surface, thereby enhancing its barrier effect on corrosive media.

**KEY WORDS:** epoxy; silicone; solvent-free; EIS; corrosion protection; coating

21 世纪以来, 世界海洋经济得到了空前飞速的发展, 由于海洋资源的开发和利用具有广阔的发展前景, 开发适用于海洋环境下的防腐涂料具有极其重要的意义<sup>[1-3]</sup>。随着我国“一带一路”和“海洋强国”战略的开启, 开展海洋环境下材料腐蚀机制的基础研究以及海洋防腐涂料的研制已经迫在眉睫<sup>[4-6]</sup>。无溶剂环氧涂料不仅具有防腐能力强、附着力强、硬度高、耐磨等特点, 而且由于其挥发性有机化合物极低, 具有绿色环保的优势, 是具有重要应用前景的重防腐涂料<sup>[7-12]</sup>。

使用有机硅改性环氧树脂一直是国内外研究的热点领域, 通过在环氧树脂的结构中引入稳定的 Si—O 键, 可适当改进其耐候性差、低断裂能、低疏水性和低抗冲击性等缺点<sup>[13-15]</sup>。庞玉宁等<sup>[13]</sup>利用自制有机硅聚合物对环氧树脂进行改性, 改善了环氧树脂与有机硅树脂的相容性问题, 所得涂料具有良好的耐高温防腐性能, 其耐高温可达 450 °C 以上。孙明慧等<sup>[17]</sup>将全氟烷基硅油通过混合方式加入到环氧树脂中对其进行改性, 改善了环氧树脂的韧性和疏水性能, 同时保留了其耐热性能。Beaugendre 等<sup>[18]</sup>利用环氧树脂与有机硅树脂的不相容性, 通过研究溶剂和固化剂对分层过程的影响, 最终得到了一种性能优异的自分层涂料, 并将其应用在聚碳酸酯塑料基材上。

为提升环氧涂料在海洋环境下的防腐防污效果, 参考对比不同有机硅改性环氧树脂方法及其效果后, 本研究采用氨基硅油改性无溶剂环氧涂料, 通过对比其改性前后的防腐性能、疏水性能及其他机械性能, 研究氨基硅油对无溶剂环氧涂料的影响, 以期得到适用于海洋环境下的防腐涂料。

## 1 试验

### 1.1 主要原料

618 环氧树脂 (E-51), 工业级; 氨基硅油 DY-N322; 腰果酚缩水甘油醚 MD2015; 消泡剂 EL-2609; 流平剂 Silok-8408; 钛酸异丙酯, 分析纯; 乙醇、氯化钠, 分析纯; 去离子水。

### 1.2 基材前处理

基底材料选择符合 GB/T 2520—2000 要求的马口铁片 (120 mm×50 mm×0.28 mm), 采用 GB/T 9271—

2008 打磨法对金属表面进行处理, 然后用乙醇清洗干净, 干燥后备用。

### 1.3 氨基硅油改性无溶剂环氧清漆的配制

分别称取质量比为 9 : 1、8 : 2、7 : 3 的 618 环氧树脂 (E-51) 和氨基硅油 (DY-N322), 在 90 °C 温度下熔融, 同时开始机械搅拌, 搅拌速度保持在 200 r/min 左右。升温至 110 °C 后, 在 1 h 内向环氧树脂中缓慢地加入称量好的氨基硅油, 同时分两次加入适量催化剂后, 保温反应 4 h, 得到改性环氧树脂 (EN), 图 1 为氨基硅油与环氧树脂的反应机理。再按照国标 GB/T 1677—2008 测定其环氧值, 根据其环氧值选择适量的固化剂。甲组分: 80% 改性环氧和 18% 腰果酚缩水甘油醚, 2% 助剂。乙组分: T-31 固化剂。另外制备未改性的无溶剂环氧清漆, 常温固化, 进行对比研究。后文中以 EP 代表未改性无溶剂环氧清漆, 以 EN1、EN2、EN3 分别代表  $\omega(\text{E-51}) : \omega(\text{DY-N322})$  为 9 : 1、8 : 2、7 : 3 所配制的无溶剂有机硅环氧清漆。

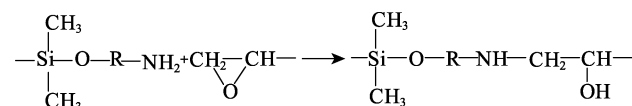


图 1 氨基硅油与环氧树脂的反应机理  
Fig.1 Reaction mechanism of amino silicone oil and epoxy resin

### 1.4 测试与表征

采用 Nicolet iS5 傅立叶变换红外光谱仪对树脂进行红外光谱表征; 采用 JSM-IT300 型扫描电子显微镜观测涂层断面形貌; 采用 JC2000CS 型接触角测试仪测试涂层与水的接触角; 采用 STA449F3 型综合热分析仪分析涂层耐热性能。

参照 GB/T 1720—1979 测试涂层的附着力; 参照 GB/T 1731—1993 测试涂层的柔韧性; 参照 GB/T 1732—1993 测试涂层的耐冲击性能; 参照 GB/T 6739—2006 测试涂层的硬度。

采用 CS2350 电化学工作站进行交流阻抗谱 (EIS) 的测试, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以石墨电极为辅助电极, 测试涂层为工作电极。交流阻抗谱测量频率范围为  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz, 交流幅值为 20 mV, 测量面积为 1 cm<sup>2</sup>, 电解质为 3.5% (质量分数) 的 NaCl 溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

以投料比为  $\omega(\text{E-51}) : \omega(\text{DY-N322}) = 9 : 1$ , 钛酸异丙酯为催化剂, 经  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应 4 h 后, 得到的环氧树脂 (EN) 与环氧树脂 (E-51) 的红外光谱如图 2 所示。

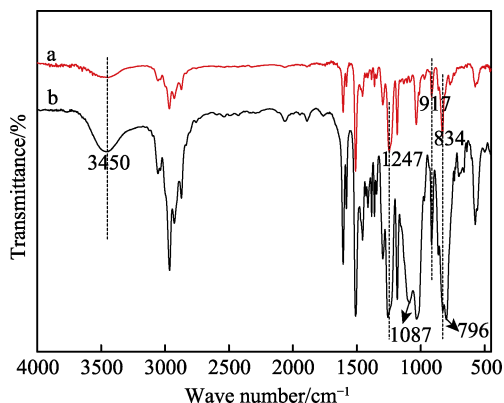


图 2 E-51 和 EN 的 FT-IR 光谱  
Fig.2 FT-IR spectra of E-51 and EN

图 2 中, 归属于环氧基的特征峰有  $834$ 、 $917$ 、 $1247\text{ cm}^{-1}$ ; 归属于羟基的特征峰是  $3450\text{ cm}^{-1}$ ; 归属于 Si—C 的伸缩振动峰是  $796\text{ cm}^{-1}$ ; 归属于 Si—O 的

伸缩振动峰是  $1087\text{ cm}^{-1}$ 。由曲线 a 和曲线 b 相比可知, 反应后环氧基的特征吸收峰有所降低, 羟基的特征峰  $3450\text{ cm}^{-1}$  有明显增强, 同时,  $796\text{ cm}^{-1}$  和  $1087\text{ cm}^{-1}$  处出现明显特征峰, 表明树脂中引入了 Si—O 键和 Si—C 键, 说明有机硅成功对环氧树脂进行了改性。

### 2.2 形貌分析

以不同环氧树脂 (E-51)、氨基硅油 (DY-N322) 投料比制备的涂料漆膜形貌如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 当氨基硅油比例较小时, 涂层未出现明显分层现象, b 涂层表面凸起较明显; 当氨基硅油比例增大时, 涂层出现分层现象。这是由于有机硅改性的树脂与环氧树脂不相容, 且改性树脂趋向于表层分布。

### 2.3 涂层基本性能及表面能分析

表 1 所示为涂层的基本性能。图 4 为涂层的水接触角 (WCA)、正十六烷接触角 (HCA) 随氨基硅油加入量的变化趋势。由表 1 可见, 随着氨基硅油 (DY-N322) 用量的增加, 所得涂层的附着力与硬度有所下降, 这与图 3 结果相符。同时, 涂层的柔韧性有所增强, 在氨基硅油含量较低时其耐冲击性有所提升, 但  $\omega(\text{E-51}) : \omega(\text{DY-N322})$  比例到  $7 : 3$  时, 其耐冲击性出现下降。这说明 Si—O 键和 Si—C 键的引入可有效增强涂层的柔韧性, 但当氨基硅油过量加入时,

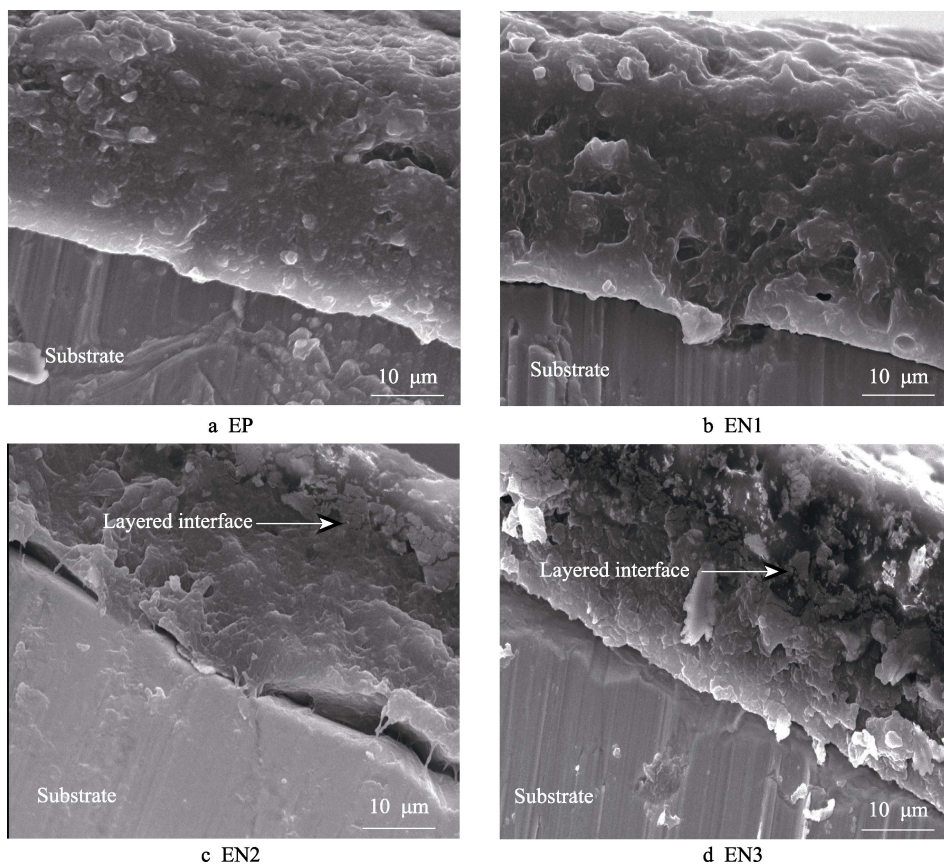


图 3 不同 E-51/DY-N322 投料比的漆膜断面 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of fracture surface with different E-51/DY-N322 feed ratios

表 1 涂层的基本性能  
Tab.1 Properties of the coating

Simples	Adhension/ grade	Hardness	Flexibility/ mm	Impact resistance/cm
EP	1	2H	1	40
EN1	1	2H	1	45
EN2	1	H	0.5	50
EN3	2	H	0.5	40

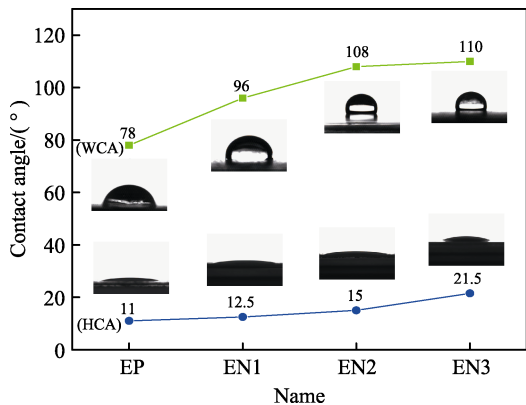


图 4 不同涂层的水接触角（WCA）和正十六烷接触角（HCA）

Fig.4 Water contact angle (WCA) and hexadecane contact angle (HCA) of different coatings

由于其与体系的不相容使得涂层孔隙率增大，涂层综合性能下降。另外，表 1 及图 4 分析表明，在氨基硅油对环氧树脂进行改性后，其接触角和表面能出现明显变化，水接触角由 78°增加到 110°，正十六烷接触角由 11°升高到 22°。利用 Owens 二液法计算得到表面能，其表面能由 34.6 mJ/m<sup>2</sup>降低到 25.7 mJ/m<sup>2</sup>，说明改性后涂层表面能明显下降，其疏水性有明显提升。

2.4 热稳定性分析

涂层的 TG 曲线及 DTG 曲线如图 5 所示，热重分析数据如表 2 所示。涂膜的 TG 和 DTG 曲线可间接表征涂膜的热稳定性能。由图 5 可知，氨基硅油的

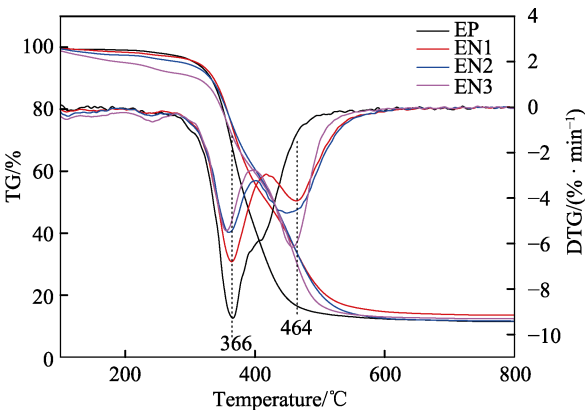


图 5 不同涂层的 TG 曲线及 DTG 曲线  
Fig.5 TG and DTG curves of different coatings

表 2 涂膜的热失重数据  
Tab.2 Thermal mass loss data of coatings

Simples	$t_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$
EP	333	387	521
EN1	336	420	573
EN2	333	428	545
EN3	310	428	540

加入明显使得涂膜的热分解温度升高。由表 2 可知，EN1 在热失重为 50%时的分解温度为 420 °C，相比于 EP 提高了 33 °C。这主要是因为氨基硅油对环氧树脂进行改性后，引入的 Si—O 键键能较高，使得涂层热稳定性得到提升。由图中的 DTG 曲线可知，在室温到 300 °C 之间，主要是吸附水及涂膜中的小分子物质挥发；在 300~500 °C 范围内，主要是环氧树脂涂膜热分解；而 Si—O 键 Si—C 键分解温度在 400~600 °C 范围内，证明氨基硅油的加入提升了涂膜的热稳定性。

2.5 阻抗谱分析

图 6 为 4 种涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后所得的 Nyquist 图和 Bode 图，图 7 为涂层在不同时期的等效电路图。其中  $R_s$  表示溶液电阻， $R_{\text{coat}}$  表示涂层电阻， $C_{\text{coat}}$  表示涂层电容， $R_{\text{corr}}$  表示腐蚀电化学反应电阻， $C_{\text{dl}}$  表示双电层电容， $W$  表示 Warburg 阻抗。

由图 6a 和图 6b 可以看出，当涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 1 天后，涂层的 Nyquist 图均呈现单容抗弧，其阻抗 Bode 图近似为一条直线，此时涂层处于浸泡初期，电解质溶液还未渗透到涂层与基底金属的界面处，各等效电路均如图 7a 所示。说明涂层对腐蚀介质具有良好的屏蔽作用，对基材具有良好的保护作用。由图 6c、d 可以看出，当涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 10 天后，涂层的阻抗值均出现不同程度的下降，其阻抗 Bode 图在中低频区出现不同长度的平台，此时涂层的等效电路如图 7b 所示。说明此时涂层的抗腐蚀能力下降，已有少量电解质溶液通过微孔渗透到涂层与基底金属的界面处，形成了腐蚀微电流，但此时未出现明显扩散，表明涂层对基底仍具有一定保护作用。由图 6e 和图 6f 可以看出，当涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 20 天后，涂层的阻抗值进一步减小，且 EP 的低频端出现明显的 Warburg 阻抗特征，表明此时涂层已失去阻挡保护作用，其等效电路如图 7c 所示。虽然 EN3 未出现明显的 Warburg 阻抗特征，但其特征频率比 EP 的特征频率高，说明其孔隙率较大，对电解质溶液的阻隔较差。

另外，从图中可以看出，浸泡不同时间后，EN1 和 EN2 的低频阻抗模值均比 EP 高，而 EN3 的低频阻抗模值均比 EP 低。这说明当氨基硅油少量加入时，



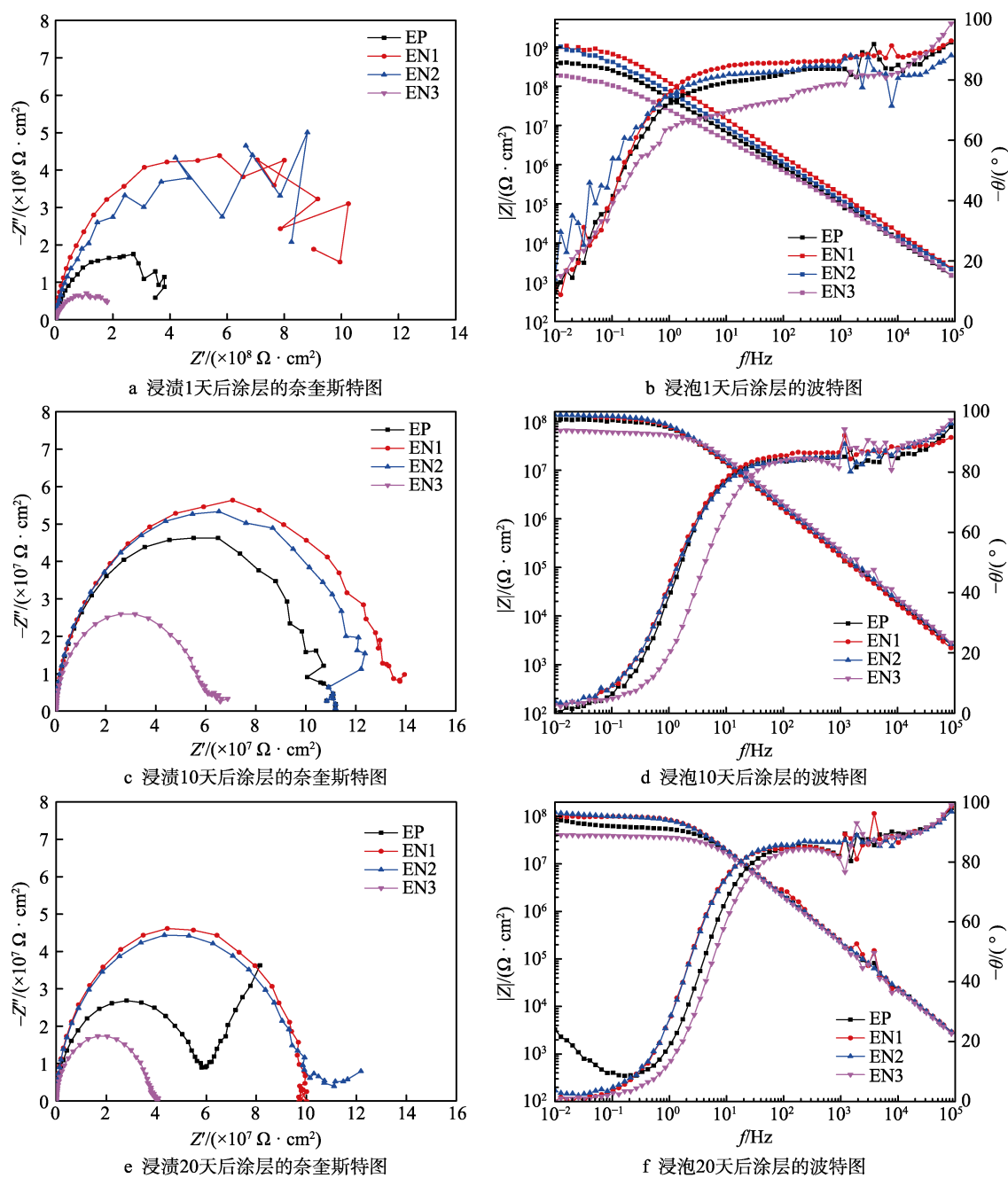


图6 不同涂层的电化学阻抗谱

Fig.6 EIS spectra of the different coatings: a) nyquist plots of coatings after 1 day of immersion; b) bode plots of coatings after 1 day of immersion; c) nyquist plots of coatings after 10 days of immersion; d) bode plots of coatings after 10 days of immersion; e) nyquist plots of coatings after 20 days of immersion; f) bode plots of coatings after 20 days of immersion

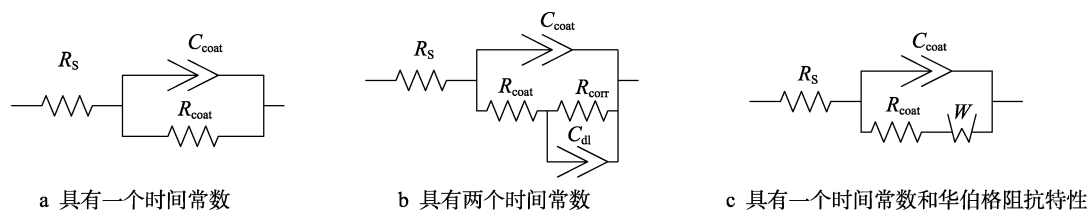


图7 不同时期各涂层的等效电路图

Fig.7 Equivalent circuit diagram of each coating at different time: a) one time constant; b) two time constants; c) one time constant and Warburg impedance characteristic

能提升涂层对于腐蚀介质的屏蔽能力; 但当其过量加入时, 由于其与环氧树脂的不相容使涂层孔隙率增大

且影响了涂层的附着力, 致使涂层对于腐蚀介质的屏蔽能力下降。

### 3 结论

本实验利用氨基硅油对环氧树脂进行改性, 将 Si—O 键和 Si—C 键引入到无溶剂环氧涂料中。当氨基硅油适量加入时, 涂膜水接触角可由  $78^\circ$  增加到  $110^\circ$ , 表面能由  $34.6 \text{ mJ/m}^2$  降低到  $25.7 \text{ mJ/m}^2$ , 同时柔韧性可达到最佳值  $0.5 \text{ mm}$ , 阻抗可达到  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 证明 Si—O 键和 Si—C 键的引入不仅可提升其耐热性、柔韧性及耐冲击性, 还可降低涂层表面能, 增强涂层疏水性能, 提升其对腐蚀介质的屏蔽效果。但当氨基硅油过量加入时, 会使涂层孔隙率增大并降低涂层的附着力, 同时会引起其综合性能的下降。研究认为, 有机硅改性后的无溶剂环氧涂料在海洋防腐领域具有良好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 张超智, 蒋威, 李世娟, 等. 海洋防腐涂料的最新研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016(3): 269-275.  
ZHANG Chao-zhi, JIANG Wei, LI Shi-juan, et al. Recent advances in marine anti-corrosion coatings[J]. Corrosion science and protection technology, 2016(3): 269-275.
- [2] 叶章基, 陈珊珊, 马春风, 等. 新型环保海洋防污材料研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 62-70.  
YE Zhang-ji, CHEN Shan-shan, MA Chun-feng, et al. Development of novel environment-friendly antifouling materials[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 62-70.
- [3] 黄红雨, 宋雪曙. 海洋工程重防腐涂料的应用技术现状及发展分析[J]. 涂料工业, 2012(8): 77-80.  
HUANG Hong-yu, SONG Xue-shu. Discussion on current situation and development of application of heavy duty coatings for marine engineering [J]. Paint & coatings industry, 2012(8): 77-80.
- [4] 张晓梅. 自然海水环境中材料的应力腐蚀试验技术及材料性能的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.  
ZHANG Xiao-mei. Research of stress corrosion testing technology and material stress corrosion in natural marine environment[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [5] 崔灿灿, 王磊, 刘浩亮, 等. 水性环氧防腐涂料研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 18-22.  
CUI Can-can, WANG Lei, LIU Hao-liang, et al. Waterborne epoxy anticorrosive paint[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 18-22.
- [6] 张巧霞, 许沫, 王秀通, 等. 重防腐涂料在海洋工程钢结构中的研究进展[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 60-65.  
ZHANG Qiao-xia, XU Mo, WANG Xiu-tong, et al. Research progress of heavy-duty anticorrosive coating applied on marine steel structure[J]. Equipment environmental engineering, 2015, 12(4): 60-65.
- [7] 肖九梅. 无溶剂环氧树脂涂料发展现状分析[J]. 化学工业, 2016(1): 22-25.
- [8] XIAO Jiu-mei. Discussion on current development of solvent-free epoxy resin coatings[J]. Chemical industry, 2016(1): 22-25.
- [9] NGUYEN THUY D, TO THI XUAN H, NICOLAY A, et al. Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors[J]. Progress in organic coatings, 2016, 101: 331-341.
- [10] PHONTHAMACHAI N, CHIA H, LI X, et al. Solvent-free one-pot synthesis of high performance silica/epoxy nanocomposites[J]. Polymer, 2010, 51(23): 5377-5384.
- [11] CHEN B, YUAN L, GUAN Q, et al. Preparation and mechanism of shape memory bismaleimide resins with high transition temperature, high toughness and good processability[J]. Journal of materials science, 2018, 53(15): 10798-10811.
- [12] ATTA A M, AL-HODAN H A, HAMEED R S A, et al. Preparation of green cardanol-based epoxy and hardener as primer coatings for petroleum and gas steel in marine environment[J]. Progress in organic coatings, 2017, 111: 283-293.
- [13] ZHANG P, FAN H, HU K, et al. Solvent-free two-component polyurethane conjugated with crosslinkable hydroxyl-functionalized ammonium polyphosphate: Curing behaviors, flammability and mechanical properties[J]. Progress in organic coatings, 2018, 120: 88-99.
- [14] 石新秀, 袁崇凯, 王传萍, 等. 有机硅改性环氧树脂的新进展[J]. 高分子通报, 2015(4): 18-37.  
SHI Xin-xiu, YUAN Chong-kai, WANG Chuan-ping, et al. Progress on the research of silicone modified epoxy resin[J]. Polymer bulletin, 2015(4): 18-37.
- [15] 张栾, 潘恒, 孔志祥, 等. 有机硅改性环氧树脂的研究进展[J]. 粘接, 2015(8): 82-85.  
ZHANG Luan, PAN Heng, KONG Zhi-xiang, et al. Research progress of silicone modified epoxy resin[J]. Adhesion, 2015(8): 82-85.
- [16] 巴淼, 张占平, 齐育红. 有机硅防污涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2017(10): 1-8.  
BA Miao, ZHANG Zhan-ping, QI Yu-hong. Research progress of silicone antifouling paints[J]. Surface technology, 2017(10): 1-8.
- [17] 庞玉宁. 有机硅改性环氧树脂涂料制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016.  
PANG Yu-ning. Organic silicone modified epoxy resin coating preparation and performance study[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2016.
- [18] SUN M H, BEN M A, WENG R. Synthesis and properties of perfluorinated alkyl silicone oil modified epoxy resin[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014(2): 361-366.
- [19] BEAUGENDRE A, DEGOUTIN S, BELLAYER S, et al. Self-stratifying epoxy/silicone coatings[J]. Progress in organic coatings, 2017, 103: 101-110.