

541.64:542.952

**СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРОВ И БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ  
АКРИЛОВЫХ И МЕТАКАРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ МЕТОДОМ  
БЕЗОБРЫВНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

**Оленин А. В., Хайнсон А. Б., Голубев В. Б.,  
Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.**

Показано, что в присутствии комплексообразователя — *o*-фосфорной кислоты радикальная прививочная полимеризация метилметакрилата или метил- $\alpha$ -хлоракрилата на  $\gamma$ -облученной целлофановой пленке проходит по механизму «живых» цепей. В данных условиях на начальной стадии реакции при практически постоянном числе привитых цепей выход привитого полимера и молекулярная масса привитых цепей возрастают прямо пропорционально времени контакта  $\gamma$ -облученной пленки с реакционной системой. Изучена зависимость выхода привитого полимера, молекулярной массы и числа привитых цепей ПММА от состава вводимой системы  $H_3PO_4$  — MMA. Оценена константа скорости реакции роста цепи при проведении прививочной постполимеризации MMA на  $\gamma$ -облученной целлофановой пленке. Показано, что наличие «живых» цепей при проведении прививочной постполимеризации метилметакрилата и метил- $\alpha$ -хлоракрилата в присутствии  $H_3PO_4$  на  $\gamma$ -облученной целлофановой пленке позволяет получать привитые блок-сополимеры и привитые трехблочные сополимеры этих мономеров при последующем введении другого мономера, управляя мольным составом и длиной каждого из блоков. Блочное строение отдельных привитых цепей было доказано методом турбидиметрического титрования. Гидролиз такой модифицированной целлофановой пленки позволяет получать блок-сополимеры метилметакрилата и метил- $\alpha$ -хлоракрилата, практически не содержащие гомополимеров.

Использование в качестве комплексообразователя *o*-фосфорной кислоты позволяет контролировать стадию бимолекулярного обрыва цепи при радикальной полимеризации акриловых и метакриловых мономеров вплоть до полного подавления реакции бимолекулярного обрыва цепи [1]. Причина этого явления заключается в структурировании полимеризационной системы за счет образования ассоциатов макромолекул и макрорадикалов, стабилизованных водородными связями. В таких системах наблюдается незатухающая постполимеризация, проходящая на долгоживущих реакционноспособных радикалах, возникающих в гомогенных, по внешнему виду, растворах. Наблюдать такую постполимеризацию можно как при комнатной температуре после выключения источника инициирования, так и в условиях размораживания предварительно  $\gamma$ -облученных систем  $H_3PO_4$  — акриловый или метакриловый мономер [2].

При проведении постполимеризации в гомогенных жидкых средах безобрывный рост макрорадикалов обеспечивался отсутствием низкомолекулярных инициирующих радикалов и накоплением в реакционной системе некоторого количества «мертвого» полимера. Можно было полагать, что использование для инициирования полимеризации в системах  $H_3PO_4$  — акриловый или метакриловый мономер радикалов, закрепленных на твердых поверхностях, позволит избежать бимолекулярного обрыва цепей с самого начала процесса. Применение твердых материалов, содержащих

предварительно накопленные активные центры, должно привести к синтезу привитого полимера.

Цель данной работы — изучение механизма и кинетических закономерностей радикальной прививочной постполимеризации акриловых и метакриловых мономеров в присутствии  $H_3PO_4$  на  $\gamma$ -облученной целлофановой пленке (ЦП). Использование в качестве матрицы целлюлозы позволяло легко отделять привитой полимер путем гидролиза матрицы.

В качестве прививаемых мономеров были использованы метилметакрилат (ММА) и метил- $\alpha$ -хлоракрилат (МХА). МХА получали согласно методике [3]. В качестве комплексообразователя применяли 85%-ную  $H_3PO_4$  марки ч.д.а. Для улучшения смешиваемости МХА и  $H_3PO_4$  в реакционную смесь добавляли этилацетат (ЭА).

Таблица 1

**Влияние времени контакта  $\gamma$ -облученной ЦП с системой  
[ $H_3PO_4$ ] : [ММА] = 3 : 1 на выход привитого полимера  $q$ ,  
молекулярную массу и число привитых цепей  $N$  ПММА  
(Доза облучения ЦП 1,0  $Mrad$ , 20°)**

Время, мин	$q$ , г/г ЦП	$\bar{M}_v \cdot 10^6$	$N \cdot 10^8$ , мoleй/1 г ЦП
7	0,08	1,5	5,7
15	0,17	2,2	7,8
24	0,36	4,9	7,4
30	0,46	6,9	7,4
120	0,53	8,2	6,4

Облучение пленок проводили в вакууме  $\gamma$ -лучами на источнике  $^{60}Co$  (установка ГУРХ 100 000) при  $-196^\circ$ . Прививочную постполимеризацию проводили либо в вакууме, либо в среде аргона при  $20^\circ$ . Модифицированные пленки экстрагировали ДМФ. Степень прививки оценивали гравиметрическим способом. Для отделения привитых цепей пленки подвергали кислотному гидролизу по методике [4]. Ввиду того что выделенный после этого ПММА частично гидролизован, звенья метакриловой кислоты переводили обратно в ММА-звенья с помощью диазометана. После такой обработки смесей ЦП+ПММА известной молекулярной массы наблюдалось уменьшение молекулярной массы ПММА с исходной  $\bar{M}_v = 3,2 \cdot 10^6$  на 3%, а с исходной  $\bar{M}_v = 7,6 \cdot 10^6$  — на 18%. В дальнейшем изменение средней молекулярной массы ПММА в результате гидролиза не учитывалось. Измерение молекулярных масс привитых цепей ПММА и исследование блок-сополимеров и модельных полимеров методом турбидиметрического титрования проводили по методикам, аналогичным описанным в работе [2]. Состав продуктов прививочной блок-сополимеризации определяли по данным элементного анализа. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре, аналогичном радиоспектрометру марки «Рубин», работающем в трехсантиметровом диапазоне. ИК-спектры полимеров записывали на спектрометре UR-20. Поперечные срезы пленок изучали с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Предварительные опыты показали, что при добавлении в вакууме к  $\gamma$ -облученной ЦП жидкого MMA не удается получить заметных количеств привитого полимера. Аналогичные результаты были получены ранее в работах [5, 6], в которых было показано, что в отсутствие добавок MMA не прививается к  $\gamma$ -облученной целлюлозе.

Введение смеси  $H_3PO_4$  — MMA существенно меняет картину. После смешивания облученной ЦП с системами  $H_3PO_4$  — MMA происходит значительное увеличение веса пленки за счет полимеризации MMA, причем в жидкой фазе отсутствует растворимый полимер. Последнее свидетельствует о том, что инициирование полимеризации осуществляется за счет радикалов, локализованных на  $\gamma$ -облученной ЦП. Экстракция модифицированной пленки ДМФ показывает, что подавляющее количество заполимеризовавшегося MMA растворителем не отмывается, т. е. является привитым полимером. В данных условиях толщина привитых пленок возрастает примерно в 2–2,5 раза по сравнению с исходной ЦП.

Закономерности прививки MMA на  $\gamma$ -облученную ЦП были изучены в системе состава  $[H_3PO_4]$  : [ММА] = 3 : 1. Из рис. 1 видно, что выход при-

витого ПММА на 1 г ЦП  $q$  и молекулярная масса привитых цепей ПММА вначале линейно возрастают с увеличением времени реакции, а затем достигают предела. Достижение предельной степени прививки акриловых или метакриловых мономеров на  $\gamma$ -облученной целлюлозе наблюдали также в работах [7, 8]. Это явление, по-видимому, может быть объяснено диффузионными затруднениями, возникающими по ходу прививочной постполимеризации. При всех исследованных временах контакта  $\gamma$ -облученной ЦП с реакционной системой число привитых цепей, рассчитанное по отношению выхода привитого полимера к его молекулярной массе, меняется незначительно (табл. 1).

Линейный рост в течение определенного интервала времени выхода привитого полимера и молекулярной массы привитых цепей ПММА при незначительном изменении чис-

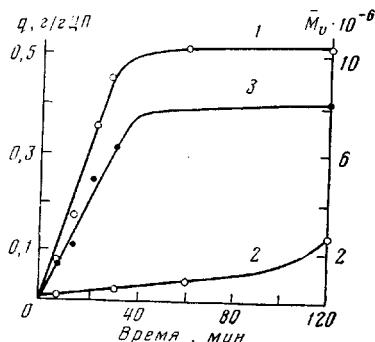


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода привитого ПММА  $q$  (1) и экстрагируемого ДМФ-продукта на 1 г ЦП (2) и молекулярной массы привитого ПММА (3) от времени контакта  $\gamma$ -облученной ЦП с системой  $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{MMA}] = 3 : 1$  ( $20^\circ$ ; доза облучения  $1,0 \text{ Mrad}$ )

Рис. 2. ИК-спектры полимеров:

а — ПММА; б — целлофановая пленка; в, г — экстрагируемый ДМФ-продукт (время контакта  $\gamma$ -облученной ЦП с системой  $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{MMA}] = 3 : 1$  30 (в) и 295 мин (г))

ла их свидетельствует о том, что в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  прививочная постполимеризация ММА на  $\gamma$ -облученной ЦП протекает практически при отсутствии реакции обрыва и передачи цепи. Поэтому прикрепление концов радикалов к твердой подложке действительно позволяет с самого начала процесса избежать бимолекулярного обрыва цепей при проведении в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  прививочной постполимеризации ММА. Таким образом, в данной работе, по-видимому, впервые удалось в рамках радикального механизма осуществить прививочную постполимеризацию по механизму «живых» цепей, контролируя степень прививки и молекулярную массу привитого полимера.

Зависимость выхода экстрагируемого ДМФ-продукта на 1 г ЦП от продолжительности прививки приведена на рис. 1 (кривая 2). Видно, что количество экстрагируемого продукта начинает особенно заметно возрастать при большом времени контакта облученной ЦП с реакционной системой, когда степень прививки уже не меняется со временем, однако даже в данных условиях количество экстрагируемого продукта не превышает 5% от общего количества заполимеризованного ММА.

Методом ИК-спектроскопии было показано, что при небольшом времени контакта облученной ЦП с реакционной системой экстрагируемый про-

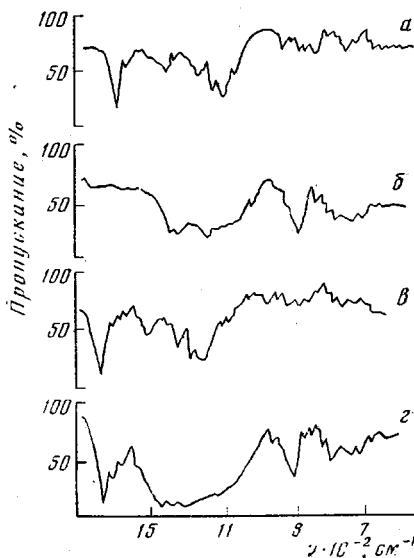


Рис. 2

дукт является практически чистым ПММА (ср. спектры *a* и *c* рис. 2). С увеличением времени реакции в ИК-спектрах экстрагируемого ДМФ продукта проявляются и становятся более заметными полосы поглощения 800 и 1380 см<sup>-1</sup>, характерные для олигомеров целлюлозы (ср. спектры *b* и *g*, рис. 2), поэтому образование экстрагируемого ДМФ продукта можно объяснить либо наличием в ЦП низкомолекулярных радикалов, полученных при облучении и сорбированных на ЦП, либо частичным кислотным гидролизом ЦП в присутствии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Были изучены некоторые закономерности прививочной полимеризации ММА на  $\gamma$ -облученной ЦП при введении смесей H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — MMA различного состава (рис. 3). Во всех опытах контакт  $\gamma$ -облученной ЦП с реакционными системами осуществляли в течение 2 час. Исключение составляла система [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] : [MMA] = 0,3 : 1,0, где время контакта было увеличено до 24 час в связи с тем, что в этой реакционной системе при комнатной температуре скорость полимеризации значительно ниже, чем в системах с более высоким содержанием H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [1].

Из рис. 3 видно, что зависимости выхода привитого полимера на 1 г ЦП, молекулярной массы и числа привитых цепей ПММА от состава вводимой реакционной системы имеют вид кривых с максимумами. Характерно, что положение максимумов на всех кривых относительно оси составов близки, т. е. существует состав H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — MMA, оптимальный для инициирования прививки и дальнейшего роста прививаемых цепей.

Для объяснения экстремального характера изменения числа цепей следует предположить, что радикалы в  $\gamma$ -облученной ЦП распределены по всему объему пленки, а диффузия системы H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — MMA в ЦП зависит от состава вводимой смеси при сохранении безобрывного роста в смесях всех изученных составов.

Сравнение концентрации радикалов, образующихся при  $\gamma$ -облучении ЦП, с числом прививаемых цепей ПММА показывает, что в зависимости от состава вводимой реакционной системы H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — MMA в реакции прививки участвует от 1,5 до 4,5% от общего количества радикалов. Остальные радикалы, по-видимому, располагаются в кристаллических областях целлюлозы и вследствие диффузионных затруднений не доступны для реакции прививки. Это подтверждается также данными по влиянию кислорода на спектр ЭПР радикалов в  $\gamma$ -облученной ЦП. Было показано, что при напуске кислорода в ампулу спектр ЭПР практически не меняется. Это указывает на то, что подавляющее количество радикалов находится в глубине ЦП и лишь незначительная их часть расположена на поверхности пленки.

Таким образом, при прививке MMA на  $\gamma$ -облученную ЦП количество прививаемых цепей будет определяться доступностью радикалов для молекул мономера, т. е. зависит от набухаемости ЦП в системе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — MMA различного состава.

Это предположение подтверждает и визуальная характеристика пленок. Привитые ЦП, полученные в системах с [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] : [MMA], равным 0,3; 1,0 и 1,5, несмотря на значительную прививку ПММА, прозрачны. В то же время, привитые пленки, полученные в системах с [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] : [MMA], равным 3 и 6, даже при более низких степенях прививки непрозрачны. Изучение поперечных срезов пленок в поляризационном микроскопе показало, что после прививки MMA пленки сохраняют достаточную однородность: границу ПММА — целлюлоза обнаружить не удается. Это свидетельствует о том, что в значительной степени привитой полимер образуется в объеме ЦП.

Безобрывый характер полимеризации в изученной системе позволял использовать соотношение

$$\frac{d\bar{P}_n}{dt} = k_p[M]$$

для оценки  $k_p$ . По данным рис. 1 величина  $k_p[M]=34 \text{ с}^{-1}$ . Если предположить, что концентрация мономера в зоне реакции равна средней концентрации его в системе, то проведенный таким образом расчет приводит к значению  $k_p \approx 10 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ . Эта величина значительно меньше, чем константы скорости реакции роста цепи при радикальной полимеризации MMA в массе ( $k_p \sim 200 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ ) и в системе  $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{MMA}] = 1 : 1$  ( $k_p \sim 100 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ ) [1]. Уменьшение  $k_p$  цепи ПММА соответствует установленному выше факту протекания реакции в объеме набухшей ЦП, где

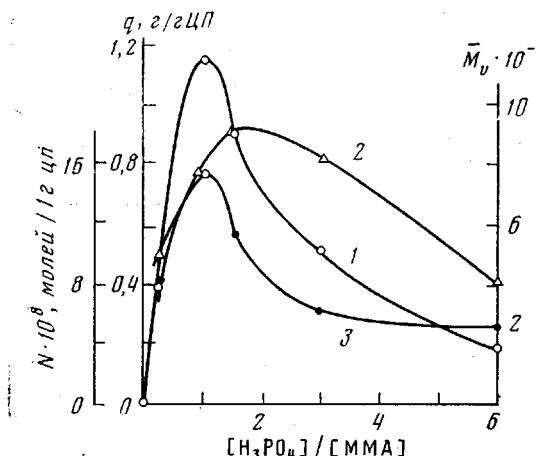


Рис. 3

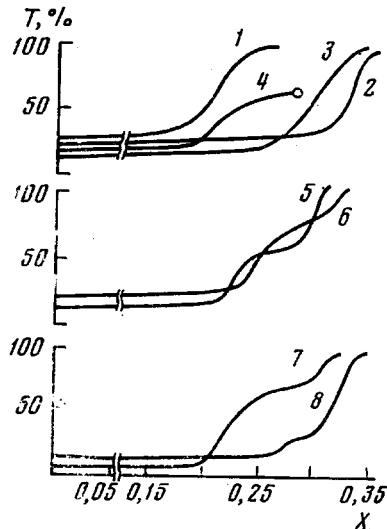


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода привитого ПММА на 1 г ЦП (1), молекулярной массы (2) и числа привитых цепей ПММА (3) от состава вводимой системы  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{MMA}$  (20°; доза облучения 1,0 Мрад)

Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования сополимеров и модельных полимеров в координатах турбидиметрической титrationи  $T$  — об. доля осадителя  $X$  в системе ДМФ — *n*-дибутиловый эфир:

1 — полимер 1 (таблица); 2 — ПММА ( $M_w = 5,6 \cdot 10^6$ ); 3 — статистический сополимер MMA и МХА мольного состава 1 : 1; 4 — механическая смесь ПМХА и ПММА состава 2 : 3, 5 — полимер 2; 6 — полимер 4; 7 — полимер 3; 8 — полимер 5; светлая точка — коагуляция. Условия титрования: 20°, начальная концентрация полимера 5 мг/100 мл; начальный объем раствора 83 мл; скорость добавления осадителя 0,6 мл/мин;  $\lambda = 436 \text{ нм}$

истинная концентрация мономера, по-видимому, заметно ниже средней концентрации его в системе.

Диффузионные затруднения реакции роста цепи, по-видимому, легче всего преодолеваются при некотором оптимальном составе системы  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{MMA}$ . Это позволяет объяснить появление максимумов на графиках зависимостей выхода привитого полимера, молекулярной массы и числа привитых цепей ПММА от состава вводимой системы кислота — мономер.

Использование в качестве комплексообразователя  $\text{H}_3\text{PO}_4$  позволяло осуществлять по механизму «живых» цепей прививку на  $\gamma$ -облученную ЦП не только MMA, но и МХА. Так, при обработке  $\gamma$ -облученной дозой 1,0 Мрад ЦП реакционной системой  $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{MXA} + \text{ЭА}] = 3 : 1$ ,  $[\text{MXA}] : [\text{ЭА}] = 1 : 1$  степень прививки за 60 мин составляла 51 %.

Наличие «живых» цепей при проведении прививочной постполимеризации акриловых и метакриловых мономеров в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на  $\gamma$ -облученной ЦП позволяло получать привитые блок-сополимеры при последующем введении второго мономера. Привитые блок-сополимеры получали как полимеризацией МХА на радикалах ПММА, так и полимеризацией MMA на радикалах ПМХА.

Исходя из приведенных выше результатов, прививку первого мономера из его смеси с  $H_3PO_4$  на  $\gamma$ -облученную ЦП проводили в течение 3–7 мин. За это время молекулярная масса привитых цепей достигала  $\sim 10^6$ , а полимерные цепи не теряли еще способности к дальнейшему росту.

Привитые блок-сополимеры получали как в вакууме, так и в атмосфере аргона. Проведение реакции в среде аргона позволяло значительно упростить синтез привитых блок-сополимеров, сведя его к перенесению  $\gamma$ -облученной ЦП из сосуда, содержащего первый мономер в смеси  $H_3PO_4$ , в сосуд со смесью второго мономера с кислотой, хотя при этом выход при-

Г а б л и ц а 2

**Синтез привитых сополимеров MMA и MXA на  $\gamma$ -облученной ЦП в атмосфере аргона**  
(Доза облучения 1,0  $Mrad$ , вводимые реакционные системы  $[H_3PO_4]:[MMA]=1:1$ ,  
 $[H_3PO_4]:[MXA+EAA]=1:1$ ,  $[MXA]:[EAA]=1:1$ ,  $20^\circ$ )

Поли- мер, №	Прививочные мономеры	Время контакта с мономером	$q, g$	Cl в привитом материале, %		Мольный состав привитых цепей, %	
				найдено	вычисле- но	MXA	MMA
1	MXA	3	0,05	1,34	1,40	100	0
2	MXA MMA	3 7	0,11	1,25	1,34	38	62
3	MXA MMA MXA	3 7 50	0,31	5,05	5,50	68	32
4	MMA MXA	5 5	0,13	1,68	—	44	56
5	MMA MXA MMA	5 5 45	0,48	0,83	—	8	92

витого полимера уменьшался примерно в 3 раза по сравнению с прививкой в вакууме. Уменьшение выхода привитых сополимеров, по-видимому, можно объяснить ингибирующим влиянием следов кислорода.

Результаты опытов по синтезу и исследованию привитых полимеров и привитых блок-сополимеров MMA и MXA на  $\gamma$ -облученной ЦП приведены в табл. 2 и на рис. 4, на котором приведены кривые турбидиметрического титрования отделенных от ЦП цепей полученных полимеров и модельных полимеров. Видно, что кривые турбидиметрического титрования полимеров 2–5 резко отличаются от кривых турбидиметрического титрования как гомополимеров ПМХА и ПММА, так и статистического сополимера этих мономеров и их механической смеси: осаждение полимеров 2–5 начинается при большем содержании осадителя, чем при титровании ПМХА, что свидетельствует об отсутствии в полученных полимерах гомо-ПМХА. Конец титрования происходит при меньшем содержании осадителя, чем при титровании ПММА, что свидетельствует об отсутствии в полученных полимерах гомо-ПММА. Характерно, что в промежуточной области титрования полимеров 2–5 имеется пологий участок, обычно характерный для кривых турбидиметрического титрования блок-сополимеров.

В соответствии с результатами турбидиметрического титрования полимеры 2 и 4 были идентифицированы как привитые блок-сополимеры MMA и MXA на ЦП.

Оставшиеся в системе после проведения второй стадии получения привитых блок-сополимеров радикалы все еще сохраняют свою реакционную способность и, как следует из табл. 2 и рис. 4 (кривые 7 и 8), могут быть использованы для синтеза трехблочного привитого полимера.

Из табл. 2 видно, что варьирование времени контакта облученной пленки с различными мономерами позволяет управлять мольным составом и длиной каждого из блоков при получении привитых блок-сополимеров акриловых и метакриловых мономеров. Гидролиз такой привитой ЦП приводит к получению блок-сополимеров, характеристиками которых можно управлять в широких пределах, поэтому предложенный в работе метод можно использовать для получения блок-сополимеров и трехблоч-

ных сополимеров акриловых и метакриловых мономеров с заданной длиной блоков, практически не содержащих гомополимеров.

Таким образом, использование принципа фиксирования радикалов на гетерогенных подложках в сочетании с системами, обеспечивающими безобрывный рост цепи, по-видимому, впервые позволило осуществить прививочную полимеризацию акриловых и метакриловых мономеров, контролируя выход привитого полимера, его молекулярную массу и число привитых цепей, а также вести управляемый синтез блок-сополимеров и привитых блок-сополимеров акриловых и метакриловых мономеров.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27 IX 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. S. Garina, A. V. Olenin, V. P. Zubov, S. I. Kuchanov, E. S. Povolotskaya, V. A. Kabanov, J. Polymer Sci., A16, 2199, 1978.
2. А. В. Оленин, В. Б. Голубев, Е. С. Гарина, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A20, 2741, 1978.
3. C. S. Marvel, I. Dec. H. G. Cooke, J. C. Cowan, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3495, 1940.
4. Д. Браун, Г. Шердрон, В. Керн, Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров, «Химия», 1976, стр. 250.
5. W. A. Cramer, J. P. W. Houtman, C. J. J. N. Block, D. Hogervorst, Large Radiation Sources for Industrial Processes, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1969, p. 236.
6. H. Kubota, Y. Ogiwara, K. Matsuzaki, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 2809, 1974.
7. Н. М. Миркамилов, У. Азизов, М. У. Садыков, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A14, 1704, 1972.
8. F. A. Blouin, J. C. Arthur, Jr., Polymer Preprints, 6, 359, 1965.

---

#### SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS AND GRAFT BLOCK-COPOLYMERS OF ACRYLIC AND METHACRYLIC MONOMERS BY «LIVING» RADICAL POLYMERIZATION

Olenin A. V., Khainson A. B., Golubev V. B., Lachinov M. B.,  
Zubov V. P., Kabanov V. A.

#### Summary

The «living» chains mechanism of the radical graft polymerization of methylmethacrylate (MMA) and methyl- $\alpha$ -chloroacrylate (MChA) on  $\gamma$ -irradiated cellophane film in the presence of complex-forming agent (*o*-phosphoric acid) has been shown. On the initial stage of the reaction the yield of graft copolymer and the molecular mass of grafted chains are increased with increasing of the time of the contact of  $\gamma$ -irradiated film with the reaction system. The dependence of the yield of graft copolymer, its molecular mass and the number of grafted chains on the initial composition  $H_3PO_4/MMA$  was studied. The rate constant of the chain propagation for the postpolymerization of MMA on  $\gamma$ -irradiated cellophane film was evaluated. It was shown that the presence of «living» chains in these systems permits to obtain graft block-copolymers and graft tri-block-copolymers of MMA and MChA with regulating of the composition and of the blocks length. The block structure of grafted chains was proved by turbidimetric titration. The hydrolysis of such modified cellophane film permits to obtain block-copolymers of MMA and MChA without homopolymers.