

# 加圧下におけるオリゴメタクリル酸メチルの合成

浅田幸作\*, 稲垣慎二\*, 松尾光正\*\*, 小林 博\*\*\*, 清水 寿\*

## The Synthesis of Oligo-Methylmetacrylate under Pressure

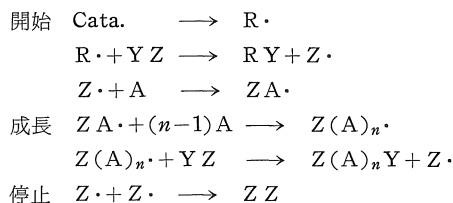
Kosaku ASADA, Shinji INAGAKI, Mitsumasa MATSUO,  
Hiroshi KOBAYASHI, Hisashi SHIMIZU

The polymerization of methylmetacrylate (MMA) was carried out in carbon tetrachloride and methylethylketone solution, using the following substances as an initiator such as benzoyl peroxide (BPO), 2,4-dichlorobenzoylperoxide(2, 4-DCBPO),  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile (AIBN), under pressure of 4~8 kg/cm<sup>2</sup>; and then this investigation is concerned on how the yields of polymers and the degree of polymerization are influenced to the factors of the mole ratio of solvent *vs* MMA, reaction pressure and initiator concentration.

The oligomers obtained were white or pale yellow powder whose degree of polymerization were 8~40 by means of ebulliometric method and quantitative analysis of their terminal groups. The structure of these polymers is estimated to have 62~85% syndiotacticity according to the usual I. R. spectra technique.

### 1. 緒 言

オリゴマー, すなわち 2 量体以上分子量 10<sup>4</sup> 程度までの低重合体は一般のポリマーと異った挙動を示すため, 近年注目を集めよく研究されている<sup>1)</sup>. 工業的にはその性状から高分子材料, 各種中間体原料, 可塑剤, 塗料などの広範な応用が期待され, ここで取り上げたメタクリル酸エステルの低重合体は塩化ビニルなどの可塑剤としての利用が示唆されている<sup>2), 3)</sup>. このようなオリゴマーを合成するのに有効な手段としては活性溶媒中での溶液重合, すなわちテロメリ化反応<sup>4)</sup>があり, 次のような過程で反応は進行する.



ここで連鎖移動剤, YZ をテロゲン, モノマー, A をタクソゲン, 生成物, Z(A)<sub>n</sub>Y をテロマーという.

著者らは低重合体を合成してその応用を研究する第一段階として, 上記のテロメリ化反応を利用してオリゴメタクリル酸メチルを合成し, その収量, 平均重合度, および性質について若干の検討を行ったのでここに報告す

る. 反応は溶媒として四塩化炭素, およびメチルエチルケトン, 開始剤として過酸化ベンゾイル, 2,4-ジクロル過酸化ベンゾイル,  $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリルを用いてオートクレーブ中で 4~8 kg/cm<sup>2</sup> の加圧下で行い, 開始剤濃度, 溶媒とメタクリル酸メチルのモル比, 反応圧がオリゴマーの収量および平均重合度にどのように影響するかを検討した. また, 各種溶媒に対する溶解性, および赤外吸収スペクトルによる立体規則性も調べた.

### 2. 実 験

#### 2.1. 使用試薬

##### 2.1.1. メタクリル酸メチル(MMA)

市販一級品を酸性亜硫酸ソーダ飽和水溶液, 5%カセイソーダを含む20%食塩水, 最後に20%食塩水で順次3回ずつ洗浄したのち, 無水硫酸ソーダで乾燥し, 窒素気流中で減圧蒸留し *b.p.*42.5~43.0°C/90 mmHg 留分の中留を取って使用した.

##### 2.1.2. 四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>)

市販一級品をまず 1/10 容量の濃カセイカリ水溶液とアルコールとの混合溶液で加温して洗浄し, 次に濃硫酸, 水, カセイソーダ水溶液, 水の順に洗浄し, 塩化カルシウムで乾燥した. 常圧で蒸留し *b.p.*76.5~77°C 留分を使用した.

##### 2.1.3. メチルエチルケトン (MEK)

まず市販一級品(純度99%)と水との共沸混合物 (*b.p.*73~73.5°C) を作り, 脱水後常圧下で蒸留し *b.p.*78~

\* 愛知工業大学応用化学教室

\*\* 現在碧南工業株式会社

\*\*\* 現在朝日ソルベント工業株式会社

79°C の中留を使用した。

#### 2.1.4. 開始剤

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販一級品を95%エタノールで再結晶した。過酸化ベンゾイル (BPO), および 2,4-ジクロル過酸化ベンゾイル (2,4-DCBPO) は市販品をそのまま使用した。なお, 2,4-DCBPO はジブチルフタレートで被覆してペースト状にしたものである。

#### 2.2. オリゴマーの合成

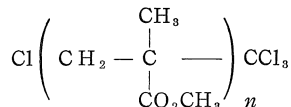
精製したメタクリル酸メチルと四塩化炭素またはメチルエチルケトン, および開始剤の所要量をオートクレーブ中に仕込み, 温度と圧力が一定になるまで加熱して反応を開始する。使用したオートクレーブは坂下製作所の電磁攪拌型であり, 反応管は 200ml でステンレス被覆をほどこしたものである。2時間後反応混合物を取り出し, 減圧下で未反応のメタクリル酸メチルと溶媒を留去した。得られたオリゴマーはメタノール-アセトンで再沈殿を行って精製し, 減圧下に一昼夜乾燥して以下の測定試料とした。

#### 2.3. 平均重合度の測定

合成したオリゴマーの平均重合度はメンジスライト沸点上昇法を利用したエブリオメーター (柴山科学株式会社) により測定した。このような測定方法では N. H. Ray<sup>6)</sup> が Polythene の分子量について検討し, 9,000~35,000の範囲で良い結果を得ている。また C. A. Glover<sup>7)</sup> は  $10^2 \sim 75,000$  またはそれ以上の分子量の測定にも有効であることを示している。測定にはトルエンを溶媒として用い, あらかじめトリスチアリン (市販品をエタノールから再結晶, *m. p.* 72.0~72.5°C), およびヘキサトリアコンタン (市販品をメチルエチルケトンから再結晶, *m. p.* 74~75°C) を標準物質として計器定数 ( $K = 1.729 \times 10^5$ ) を求めた後, 各試料についての沸点上昇度を測定し分子量を求めた。

#### 2.4. 塩素含有率の測定

メタクリル酸メチル-四塩化炭素系で得られるオリゴマーは



で示される構造のテロマーであるから, 分子量は  $(100.12n + 153.84)$  であり, 塩素含有率は次の関係を満足する。

$$[\text{Cl}] \% = (153.84 - 12.01) / (100.12n + 153.84)$$

したがって, 塩素分析値から数平均重合度を算出するには次の関係を用いればよい。

$$\bar{P}_n = 1.4183 / [\text{Cl}] - 1.5384$$

本実験で塩素分析には重量法による柳本微量ハロゲン, イオウ分析装置 MX-3 型を使用した。

#### 2.5. 赤外吸収スペクトルの測定

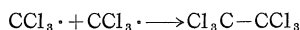
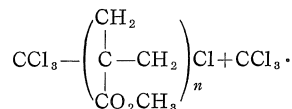
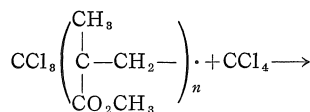
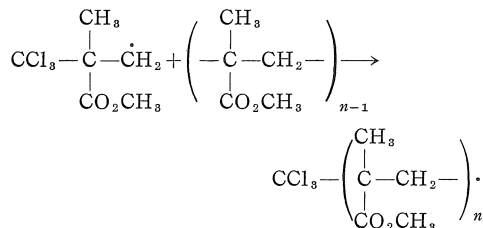
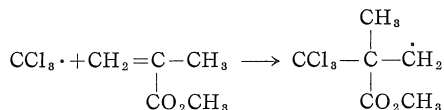
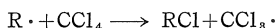
赤外吸収スペクトルの測定にはパーキンエルマー 337 型を使用した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 溶媒に四塩化炭素を用いたメタクリル酸メチルの加圧溶液重合

メタクリル酸メチルと四塩化炭素のモル比, 開始剤とその濃度, 反応圧を変化させて実施した加圧溶液重合の結果を表 1 にまとめて示す。反応時間はいずれも 2 時間で一定とし, オートクレーブの圧力は加熱温度に依存するものである。

得られたオリゴマーは白色または淡黄色の微粉末固体であり, 収量はいずれの場合にも非常に高くメタクリル酸メチルはほとんど 100% 近くが反応に寄与している。平均重合度はエブリオメーターによるものと, 四塩化物であるという仮定に基く末端基定量法によるものとを併記したが, ほとんど誤差の範囲内で良い一致を示した。さらに水酸化ナトリウム-ピリジン試薬による  $\text{CCl}_3$ -基の呈色試験も陽性であるので得られたオリゴマーは  $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -四塩物, すなわちテロマーである。したがって, 反応は前に述べたような一般にテロメリ化反応で考えられている機構で進行する。



反応終了後塩素の発生を認めたことから,  $\text{CCl}_3 \cdot$  による開始とともに  $\text{Cl} \cdot$  による開始反応も同時に起ると考えられる。オリゴマーの収量および重合度におよぼす因子を  $[\text{CCl}_4] / [\text{MMA}]$  モル比, 開始剤濃度, 反応圧 (反応温度) の三因子に決めてラテン方格法により表 1 を解

表 1. 溶媒に四塩化炭素を用いたメタクリル酸メチルの加圧溶液重合<sup>1)</sup>

実験 番号	[CCl <sub>4</sub> ] /[MMA] モル比	仕 込 量		開始剤と濃度 10 <sup>-2</sup> mol/lmolMMA	反応圧 kg/cm <sup>2</sup>	反 応 温 度 °C	収 量 (g)	重合率 <sup>2)</sup> (%)	塩 素 含有率 (%)	平均重合度 <sup>3)</sup>	
		MMA (g)	CCl <sub>4</sub> (g)							末 端 基定量	エブリオ メーター
1	1	49.82	76.44	BPO 1.66	8	160	75.88	131.65	13.56	9.28	11.55
2	1	49.82	76.44	〃 2.08	6	145	77.17	—	—	—	—
3	1	49.82	76.44	〃 2.49	4	135	63.42	108.95	14.41	8.30	8.17
4	2	34.78	100.32	〃 2.97	8	160	38.71	104.69	5.93	22.35	23.10
5	2	34.78	100.32	〃 3.56	6	145	43.41	—	—	—	—
6	2	34.78	100.32	〃 2.37	4	135	40.59	102.76	11.94	10.30	11.08
7	3	30.08	136.95	〃 4.12	8	160	35.34	—	—	—	—
8	3	30.08	136.95	〃 2.74	6	145	33.63	101.39	9.30	13.70	—
9	3	30.08	136.95	〃 3.43	4	135	34.68	101.53	10.35	12.15	13.22
10	1	49.82	76.44	2,4-DCBPO 0.26	8	160	43.24	—	—	—	—
11	1	49.82	76.44	〃 0.53	6	145	50.97	90.85	11.20	11.11	8.09
12	1	49.82	76.44	〃 0.79	4	135	39.66	70.59	11.33	10.97	—
13	2	34.78	100.32	〃 0.76	8	160	37.11	94.36	11.55	10.73	—
14	2	34.78	100.32	〃 1.13	6	145	31.06	—	—	—	—
15	2	34.78	100.32	〃 0.38	4	135	17.29	—	—	—	—
16	3	30.08	136.95	〃 1.31	8	160	30.71	92.32	9.56	13.28	15.84
17	3	30.08	136.95	〃 0.44	6	145	13.45	40.66	9.05	14.12	—
18	3	30.08	136.95	〃 0.87	4	135	20.48	—	—	—	—
19	1	49.82	76.44	AIBN 2.23	4	135	52.01	—	—	—	—
20	1	49.82	76.44	〃 2.79	6	145	50.47	94.50	6.72	19.54	—
21	1	49.82	76.44	〃 3.35	8	160	57.94	106.46	8.46	15.21	—
22	2	34.78	100.32	〃 3.99	4	135	41.39	108.59	8.75	14.61	—
23	2	34.78	100.32	〃 4.79	6	145	35.48	91.78	9.91	12.76	11.91
24	2	34.78	100.32	〃 3.19	8	160	36.48	93.90	10.55	11.89	11.71
25	3	30.08	136.95	〃 5.54	4	135	30.86	95.01	7.40	17.61	—
26	3	30.08	136.95	〃 3.69	6	145	26.68	83.31	6.08	21.76	—
27	3	30.08	136.95	〃 4.62	8	160	29.42	92.12	5.81	22.85	—
55 <sup>3)</sup>	1	49.82	76.44	BPO 1.66	8	160	73.24	134.81	7.94	16.32	—
56 <sup>3)</sup>	2	34.78	100.32	〃 3.56	6	145	43.37	117.74	6.58	20.01	—
57 <sup>3)</sup>	3	30.08	136.65	〃 3.43	4	135	34.92	111.64	3.92	34.54	—

1) 反応時間：2時間

2) 重合体末端の四塩化炭素の分子量を減じて計算した。

3) 窒素置換をして重合

析した結果から次のような傾向が認められる。

a). BPO開始剤の場合

収量に關係する因子はモル比>反応圧>開始剤濃度の順位で、その変化はこの反応圧、開始剤濃度範囲ではあまりない。いずれの場合にもほとんど100%の重合率となり、中には100%を越すものもあるがこれは実験の誤りか精製方法に問題があるのか目下検討中である。重合度に關係する因子はモル比>開始剤濃度>反応圧の順位で、その変化は反応圧が高いほど大きくなり、モル比が大きくなると溶媒が多くなるほど大きくなる。なお、この開始剤濃度範囲ではあまり大きく変化しないようである。

b). 2,4-DCBPO 開始剤の場合

収量はモル比>開始剤濃度>反応圧の順位に關係し、その変化は多少の例外はあるがモル比に逆比例、すなわち溶媒が多くなるに従って小さくなり、反応圧が高くなれば多くなる傾向がある。

重合度は開始剤濃度>反応圧>モル比の順位で、その変化は反応圧、モル比によってあまり規則的な変化はなく、また開始剤濃度もこの範囲では重合度に大きい変化を起こさないようである。

c). AIBN 開始剤の場合

収量はモル比>反応圧>開始剤濃度の順位に關係し、その変化は反応圧、開始剤濃度のこの範囲ではあまり大きく表われないようであるが、モル比が大きくなるに従って低下する傾向があるようである。

重合度はモル比>開始剤濃度>反応圧の順位に關係し、その変化はモル比、反応圧、開始剤濃度によって規則的な変化は見られないが、モル比の小さい時と大きい時とは反応圧と重合度の關係は相当異った変化をするように見受けられるので、この点については尚検討する予定である。

実験番号55~57は窒素置換をしてから重合したものであるが収量、重合度は空气中で重合したものと比較してたいした変化は認められない。

3.2. 溶媒にメチルエチルケトンを用いたメタクリル酸メチルの加圧溶液重合

メチルエチルケトンとメタクリル酸メチルのモル比、開始剤濃度、反応圧を変化させて実施した加圧溶液重合の結果を表2に示す。反応時間は前と同様に2時間で一定にした。

表 2. 溶媒にメチルエチルケトンを用いたメタクリル酸メチルの加圧溶液重合<sup>1)</sup>

実験 番号	[MEK] /[MMA]	仕 込 量		開始剤と濃度 10 <sup>-2</sup> mol/lmolMMA	反応圧 kg/cm <sup>2</sup>	反応温度 °C	収 量 (g)	平均重合度 <sup>5)</sup>	重 合 率 <sup>2)</sup>
		MMA (g)	MEK (g)						
28	1	49.82	38.64	BPO 1.66	8	160	41.75	19.86	80.87
29	1	49.82	38.64	// 2.08	6	145	50.82	19.12	98.32
30	1	49.82	38.64	// 2.49	4	135	54.55	—	—
31	2	34.78	50.72	// 2.97	8	160	30.82	14.64	84.45
32	2	34.78	50.72	// 3.56	6	145	32.10	13.34	87.58
33	2	34.78	50.72	// 2.37	4	135	36.80	13.91	100.60
34	3	25.38	54.74	// 4.88	8	160	25.10	—	—
35	3	25.38	54.74	// 3.25	6	145	22.94	17.67	86.84
36	3	25.38	54.74	// 4.07	4	135	28.15	—	—
37	1	49.82	38.64	2,4-DCBPO 0.26	8	160	31.88	43.61	62.95
38	1	49.82	38.64	// 0.53	6	145	44.99	28.54	88.08
39	1	49.82	38.64	// 0.79	4	135	42.05	29.56	82.40
40	2	34.78	50.72	// 0.76	8	160	26.30	23.63	73.38
41	2	34.78	50.72	// 1.03	6	145	27.93	18.56	77.31
42	2	34.78	50.72	// 0.38	4	135	27.89	22.84	77.75
43	3	25.38	54.74	// 1.55	8	160	17.18	—	—
44	3	25.38	54.74	// 0.52	6	145	19.24	35.76	74.31
45	3	25.38	54.74	// 1.04	4	135	22.08	—	—
46	1	49.82	48.64	AIBN 2.23	4	135	47.28	17.25	91.09
47	1	49.82	38.64	// 2.79	6	145	46.83	—	—
48	1	49.82	38.64	// 3.35	8	160	49.87	—	—
49	2	34.78	50.72	// 3.99	4	135	36.06	42.51	99.11
50	2	34.78	50.72	// 4.79	6	145	33.32	14.31	91.20
51	2	34.78	50.72	// 3.19	8	160	30.08	21.17	83.64
52	3	25.38	54.74	// 6.57	4	135	24.01	9.54	87.94
53	3	25.38	54.74	// 4.38	6	145	19.54	13.81	73.17
54	3	25.38	54.74	// 5.47	8	160	22.61	12.68	84.32

1) 反応時間：2時間

2) 重合体末端にメチルエチルケトンが一分子付加しているものとして、その分子量を減じて計算した。

重合度はエブリオメーターにより測定し、重合体末端にメチルエチルケトンが一分子付加しているものと仮定し、測定値からメチルエチルケトンの分子量 (72.10) を減じて算出した。しかし、この系においてテロメリ化反応が起っているかどうか確証がないので現在検討中である。収量および重合度におよぼす因子を〔MEK〕/〔MMA〕モル比、開始剤濃度、反応圧の三因子に決めてラテン方格法により表2を解析した。四塩化炭素溶媒の場合とは多少異った結果が得られ、それから次のような傾向が認められる。

#### a). BPO 開始剤の場合

収量に關係する因子は反応圧>開始剤濃度>モル比の順位であって、その収量の変化はモル比が大きくなると低下し反応圧が大きくなると低下する(この点四塩化炭素溶媒の場合と異なる)。開始剤濃度のこの範囲ではあまり判然とした変化はないようである。

重合度に關係する因子はモル比>開始剤濃度>反応圧の順位で、その変化はこの範囲のモル比、反応圧、開始剤濃度ではあまり大きな変化はないが、モル比の小さい時と大きい時とは反応圧と重合度との間に相当異った関係があることは前の四塩化炭素溶媒の場合と同様に考えられる。

#### b). 2,4-DCBPO 開始剤の場合

収量は反応圧>開始剤濃度>モル比の順位に關係し、その変化はモル比が大きくなると低下し、反応圧が高くなると低下する。また、開始剤濃度はこの範囲では判然とした変化を与えない。

重合度はモル比>開始剤濃度>反応圧の順位に關係し、その変化はBPOの場合と同様のことが言えるようである。

#### c). AIBM 開始剤の場合

収量は開始剤濃度>モル比>反応圧の順位に關係し、その変化はBPO, 2,4-DCBPOと同様に開始剤にはこの濃度範囲ではあまり判然とした変化はなく、モル比は大きくなるに従って低下する。また、反応圧との関係は前のBPO, 2,4-DCBPOと同様の傾向は多少見受けられるが、あまり判然とした関係は認められない。

重合度は反応圧>開始剤濃度>モル比の順位に關係し、その変化は前記のBPO, 2,4-DCBPOの場合と同じような傾向である。

以上二つの溶媒、四塩化炭素とメチルエチルケトン中に行ったメタクリル酸メチルの加圧重合の結果を総合すると、

1). 収量はモル比>反応圧>開始剤濃度に關係する開始剤が多く、その変化はこの実験範囲では四塩化炭素溶媒の場合を除き(四塩化炭素系での重合率はすべて100%)、モル比が大きくなると収量は低下する。反応圧は

開始剤濃度によって反応圧が高くなるほど収量が多くなるものと少なくなるものがあるが、その変化の程度はモル比の場合と比較して小さいようである。また、開始剤のこの濃度範囲では判然とした収量との関係は認められない。

2). 重合度は一般に四塩化炭素溶媒の場合のほうが小さくなり、モル比>開始剤濃度>反応圧の順位に關係する開始剤が多い。その変化は本実験範囲では四塩化炭素溶媒の場合にはモル比、反応圧の変化に従って少しは規則的な変化が認められるが、モル比の大きい時と小さい時とは重合度と反応圧との関係が相当異っているようである。また、開始剤濃度にはこの実験範囲では判然とした関係を示さないようである。

### 3.3. 生成オリゴマーの溶解性

合成したオリゴマーの各種溶媒に対する溶解性を表3に示した。( )中に示した数字は測定温度(°C)を表す。

表3. オリゴマーの溶解性

実験番号	ベンゼン	アセトン	四塩化炭素	メタノール	エタノール
9	溶(25)	溶(25)	溶(25)	溶(50)	溶(50)
17	溶(25)	溶(25)	溶(25)	微溶(60)	微溶(60)
32	溶(25)	溶(25)	溶(25)	溶(50)	溶(50)
44	溶(25)	溶(25)	溶(50)	微溶(60)	微溶(60)
46	溶(25)	溶(25)	溶(25)	溶(60)	溶(60)

ベンゼン、四塩化炭素、アセトンには常温(25°C)でほとんど溶解するが、メタノール、エタノールには不溶で50~60°Cで若干溶解する。また、2,4-DCBPOを開始剤に用いて得たオリゴマー(44)は四塩化炭素にも常温では溶解しなくて50°Cで溶解する。

### 3.4. 赤外吸収スペクトルによる立体規則性度

Baumann<sup>ら<sup>7)</sup></sup>や阿部<sup>ら<sup>8)</sup></sup>は $D_{1093}/D_{1393}$ 、および $D_{749}/D_{757}$ を測定して、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)のシンジオタクチック構造の割合、およびアイソタクチック構造の割合を求める方法を見出している。赤外吸収スペクトルから得た値とPMMAの立体規則性度との関係については3%クロロホルム溶液の核磁気共鳴スペクトルを用いて詳細に研究され、赤外吸収スペクトルの吸光度比から立体規則性度を定量するための検量線が求められている<sup>9)</sup>。著者らはここで得たオリゴマーのシンジオ部分の定量をこの検量線を利用して行った。赤外吸収スペクトル測定用の薄膜は試料を約0.02g秤量ビンに取り、精製したベンゼン約0.5mlに溶かして食塩板上にひろげて約15cm<sup>2</sup>の面積のフィルムを作り、減圧下に一昼夜乾燥して作成した。図1に実験120で得たオリゴメタクリル酸メチルの赤外吸収スペクトル(他を省略)を示した。 $D_{1093}/D_{799}$ から得たシンジオ部定量結果と融点を

表4に示した。

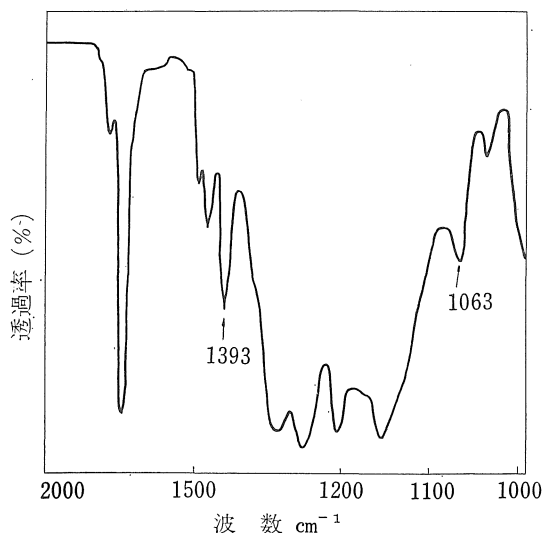


図1. オリゴメタクリル酸メチルの赤外吸収スペクトル  
実験番号 120  
薄膜法, セル: NaCl

表4. オリゴメタクリル酸メチルの立体規則性度と融点

実験番号	重合度 <sup>1)</sup>	$D_{1063}/D_{1393}$	シンジオ部 (%) <sup>2)</sup>	融点(°C)
101	9.28	0.934	78	93~95
104	22.35	0.841	73	73~76
112	10.97	0.893	75	98~102
120	19.54	0.665	62	90~95
124	11.89	0.778	70	80~83
128	19.86	0.771	69	103~105
127	43.61	1.200	85	152~162

1) 四塩化炭素溶媒で得たオリゴマー(101~124)の重合度は末端基定量法による値を, また, メチルエチルケトン溶媒で得たオリゴマー(128, 137)の重合度はエブリオメーターによる値を示した。

2) 渡辺の検量線<sup>9)</sup>により,  $D_{1063}/D_{1393}$ から求めた。

いずれの場合にもかなりのシンジオ部分を含んでいる。融点は100°C附近およびそれ以下のものが多く, 通常の化合物と異なり幅広い温度範囲を持つことは生成オリゴマーがかなりの分子量分布を有することを示している。

## 文 献

- 1) 土田, 篠原, 有合化, **22**, 33 (1964).
- 2) M.D.Ali, H.F.Mak, R.B. Mesrobian, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 484 (1950).
- 3) C.E. Rehberg, J. Siciliano, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2864 (1952).
- 4) 増尾, 高分子, **15**, 204 (1966).

- 5) N.H. Ray, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 809 (1952).
- 6) C.A. Glover, R.R. Stanley, *Anal. Chem.*, **33**, 447 (1961).
- 7) U. Baumann, H. Schreiber, K. Tesemar, *Makromol. Chem.*, **36**, 81 (1960).
- 8) 阿部, 渡辺, 園, 高分子講演会 (1960年6月, 神戸).
- 9) 渡辺, 工化, **61**, 1851 (1961).