

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΤΗΣ γ -ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ γ -CYCLODEXTRIN POLYMER ΚΑΙ CARBOXYMETHYL- γ -CYCLODEXTRIN POLYMER

Π.-Κ. Παπαϊωάννου*, Χ.-Σ. Καραγιάννη

Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Ζωγράφου 157 80, Αθήνα

(*paolap@central.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία διερευνώνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες δύο πολυμερών της γ -κυκλοδεξτρίνης-επιχλωροχυδρίνης. Στο πρώτο γ -CDP δεν έχει γίνει καμία αντικατάσταση των $-OH$ της κυκλοδεξτρίνης ενώ στο δεύτερο CM- γ -CDP έχει γίνει αντικατάσταση μερικών $-OH$ από την χαρακτηριστική ομάδα Carboxymethyl ($-CH_2COOH$). Ο χαρακτηρισμός των δύο πολυμερών έγινε με ακτίνες X (PXRD) και διαπιστώθηκε η άμορφη φύση αυτών. Ακολούθησε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) όπου παρατηρήθηκε μια μικρή απώλεια μάζας 3.93 % για το πρώτο και 6.18 % για το δεύτερο πολυμερές στην περιοχή θερμοκρασίας 25-100 °C, που οφείλεται στα μόρια νερού που εμπεριέχονται εντός των πολυμερών. Μια δεύτερη μεγάλη απώλεια μάζας 92.69 % και 72.53 % αντιστοίχως οφείλεται στην διάσπαση των πολυμερών. Η διερεύνηση έγινε στο εύρος θερμοκρασίας 122.0-472.4 K για το γ -CDP και 123.6-460.3 K για το CM- γ -CDP και στο εύρος συχνοτήτων 0.1-100 kHz. Το γ -CDP εμφανίζει μετάπτωση τάξεως-αταξίας (order-disorder) $T_{trans}=199.1$ K τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά την θέρμανση. Ενώ το CM- γ -CDP δεν εμφανίζει τέτοια μετάπτωση. Στο διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ το γ -CDP εμφανίζει ένα γραμμικό τμήμα στο εύρος 259.7-310 K που έχει ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.41$ eV κατά την ψύξη και 0.42 eV κατά την θέρμανση. Ακολούθως, αυξάνοντας την θερμοκρασία εμφανίζεται ένα δεύτερο γραμμικό τμήμα (c) με $E_a=0.36$ eV λαμβάνοντας μέγιστη τιμή $\ln\sigma$ στην θερμοκρασία 357.1 K. Η μικρότερη ενέργεια 0.36 eV δείχνει ότι η κίνηση των πρωτονίων γίνεται ευκολότερα λόγω διαχύσεως των μορίων νερού. Ακολούθως, η αγωγιμότητα ($\ln\sigma$) ελαττώνεται φτάνοντας σε μια ελάχιστη τιμή στην $T=397.0$ K λόγω της σταδιακής απομακρύνσεως των μορίων νερού. Για $T>397$ K το $\ln\sigma$ αυξάνει πάλι (τμήμα d) μέχρι 472.4 K με $E_a=0.35$ eV που φανερώνει την ανασυγκρότηση του δικτύου δεσμών υδρογόνου. Το διάγραμμα $\ln\sigma$ συναρτήσεως του $1/T$ του CM- γ -CDP εμφανίζει και αυτό δύο ευθύγραμμα τμήματα το πρώτο (a) με $E_a=0.32$ eV κατά την ψύξη και 0.33 eV κατά την θέρμανση (b) στο εύρος 242.1-307.0 K. Το δεύτερο γραμμικό τμήμα (c) στην περιοχή 307-366.1 K αντιστοιχεί $E_a=0.91$ eV. Η αυξημένη $E_a=0.91$ eV υποδηλοί την μεγαλύτερη ενέργεια που χρειάζονται τα πρωτόνια για να μετακινηθούν. Για $T>366.1$ K αρχίζει η απομάκρυνση των μορίων νερού και η σταδιακή ελάττωση της αγωγιμότητας μέχρι την $T=420.9$ K. Ακολούθως εμφανίζεται μια αύξηση όπως στην περίπτωση του γ -CDP (d) με $E_a=0.18$ eV που οφείλεται στην αναδιάταξη του δικτύου των δεσμών υδρογόνου. Ακολούθως διερευνήθηκαν τα αντίστοιχα Cole-Cole διαγράμματα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι κυκλοδεξτρίνες ανήκουν στην οικογένεια των κυκλικών ολιγοσακχαριτών που αποτελούνται από έξι (α -CD), επτά (β -CD), οκτώ (γ -CD) ή περισσότερες γλυκοζιτικές μονάδες οι οποίες συνδέονται μέσω των $\alpha(1,4)$ γλυκοζιτικών δεσμών^[1-3]. Εκτός από τις μητρικές κυκλοδεξτρίνες, ένας μεγάλος αριθμός παραγώγων των κυκλοδεξτρινών έχει συντεθεί μέσω της χημικής τροποποίησης των πρωτοταγών και των δευτεροταγών ομάδων υδροξυλίων. Γενικά, τροποποιημένες χημικά κυκλοδεξτρίνες παρουσιάζουν πρόσθετες ιδιότητες σε σχέση με τις μητρικές, οδηγώντας έτσι στον σχεδιασμό και την ανάπτυξη πιο προηγμένων εφαρμογών^[4,5].

Εκτός από τα προαναφερθέντα συστήματα των κυκλοδεξτρινών, σταθερά πολυμερή παράγονται μέσω της διασύνδεσης των κυκλοδεξτρινικών μορίων ή των τροποποιημένων χημικά κυκλοδεξτρινών με διάφορα μέσα πολυμερισμού (π.χ. επιχλωροχυδρίνη, κιτρικό οξύ) και μπορούν να είναι υδατοδιαλυτά^[6-8] ή μη υδατοδιαλυτά^[9,10] ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες. Επιθυμητές ιδιότητες των πολυμερών των κυκλοδεξτρινών μπορούν να τροποποιηθούν για άλλες εφαρμογές, μέσω κατάλληλων υποκαταστατών, όπως είναι η ομάδα κάρβοξυμεθύλ που αντικαθιστά το υδρογόνο μερικών ομάδων υδροξυλίου από το συνολικό περιεχόμενο υδροξυλίων που απαρτίζεται από 18, 21 και 24 υδροξύλια ανά α-, β- και γ-κυκλοδεξτρινική μονάδα. Η χημική τροποποίηση των ομάδων υδροξυλίου επιδρά στην πρωτονιακή αγωγιμότητα του πολυμερούς ανάλογα με την μονάδα και τον βαθμό υποκατάστασης. Συγκεκριμένα, πρόσφατες δημοσιεύσεις μας σχετικά με την διερεύνηση των carboxymethyl-α-CD πολυμερούς^[11] και του carboxymethyl-β-CD πολυμερούς^[12] που προήλθαν μέσω της επιχλωροχυδρίνης έδειξε ότι η μερική καρβοξυμεθυλίωση των υδροξυλικών ομάδων των α-CD και β-CD πολυμερών ενισχύει τις κινήσεις των πρωτονίων και αυξάνει την πρωτονιακή αγωγιμότητα.

Στην παρούσα εργασία διερευνούμε τις διηλεκτρικές ιδιότητες/πρωτονιακή αγωγιμότητα του πολυμερούς της γ-κυκλοδεξτρίνης Carboxymethyl-γ-CD polymer σε σχέση με το μη τροποποιημένο γ-CD polymer τα οποία έχουν παρασκευαστεί και τα δύο δια μέσου της επιχλωροχυδρίνης. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες οι οποίες συσχετίζονται με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την σκέδαση ακτίνων-Χ (PXRD), στοιχειακή ανάλυση καθώς επίσης και θερμοσταθμική ανάλυση (TG-DTA).

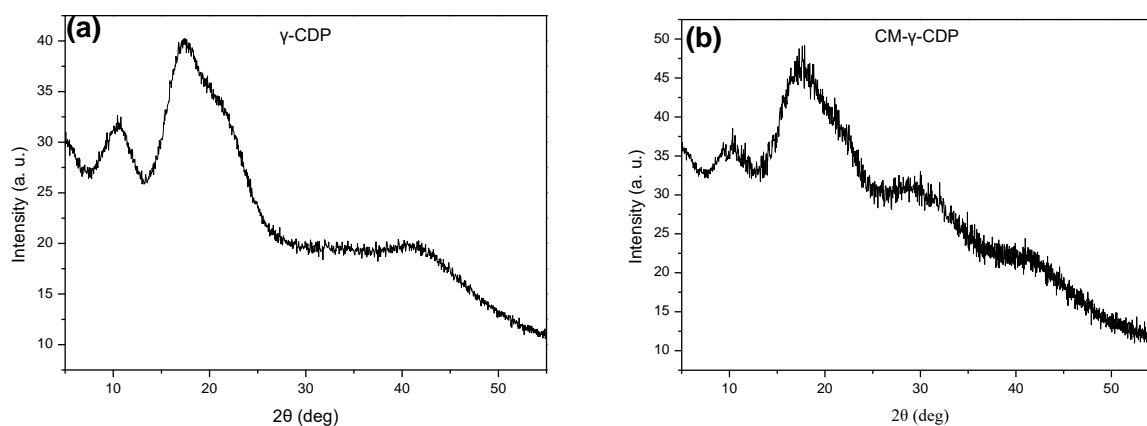
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προμηθευτήκαμε τα πολυμερή: γ-CD polymer και CM-γ-CD polymer από την εταιρεία Sigma-Aldrich και Sigma, αντιστοίχως και τα χρησιμοποιήσαμε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Το φάσμα ακτίνων-Χ κατεγράφη στο όργανο Bruker D8 Advance diffractometer ($\text{CuK}\alpha 1/\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, moderated slides 0.681/5.00). Η γωνία σκέδασης του δείγματος 2θ κυμαίνεται από 5° έως 55° με βήμα 0.04° και ο μέσος χρόνος είναι 1s ανά βήμα. Θερμοσταθμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το Mettler Toledo TGA/sdta 851e analyzer, θερμαίνοντας το δείγμα γ-CDP (2.49 mg) από 25 έως 550°C και το CM-γ-CDP (2.71 mg) από 25 έως 350°C με ρυθμό 5°C ανά λεπτό. Τέλος, τόσο το περιεχόμενο σε άνθρακα (C) όσο και σε υδρογόνο (H) του CM-γ-CD πολυμερούς καθορίστηκαν μέσω της συσκευής Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις ελήφθησαν στα εύρη θερμοκρασίας 122-296.4 K (ψύξη) και 122.0-472.4 K (θέρμανση) για το γ-CDP και 123.6-290.2 K(ψύξη), 123.6-460.3 K (θέρμανση) για το CM-γ-CDP.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σκέδαση Ακτίνων-Χ

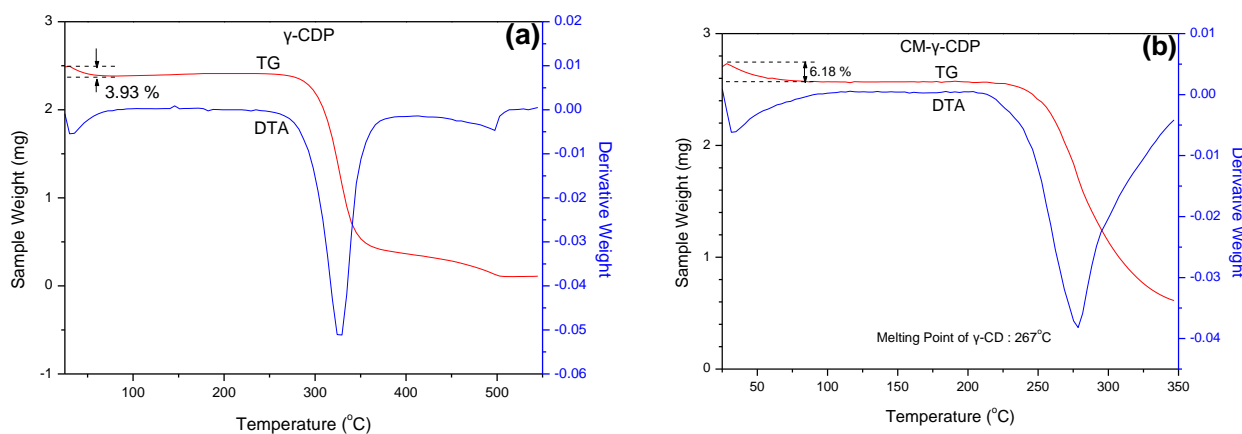
Τα φάσματα Ακτίνων-Χ του γ-CDP και του CM-γ-CDP, Σχήμα 1(a,b) σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζουν μία πεπλατισμένη κορυφή με ορισμένα διακριτά μέγιστα στις γωνίες $2\theta = 10.79^\circ$, 17.27° και 41.56° για το γ-CDP και 10.28° , 17.58° , 28.60° και 39.92° για το CM-γ-CDP, γεγονός που δείχνει ότι τα δείγματα δεν κατέχουν την κρυσταλλική δομή σε όλο το πλέγμα τους όπως σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Η απουσία των έντονων ανακλάσεων Bragg δείχνει ότι τα δείγματα είναι άμορφα και παρουσιάζουν μια μικρού εύρους κρυσταλλικότητα η οποία είναι υπεύθυνη για τα παρατηρούμενα διακριτά μέγιστα στα φάσματα ακτίνων-Χ.



Σχήμα 1. Φάσμα σκέδασης ακτίνων-Χ για το a) γ -CDP και b) CM- γ -CDP σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Θερμική και στοιχειακή ανάλυση

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του γ -CDP, Σχήμα.2(a) παρουσίασε δύο στάδια απώλειας μάζας στο εύρος της θερμοκρασίας που διερευνήθηκε. Ένα μικρό στάδιο απώλειας μάζας 3.93% της αρχικής μάζας στο εύρος θερμοκρασίας 37.9-83.9 °C και ένα μεγάλο στάδιο απώλειας μάζας 92.69% της αρχικής μάζας κατά το εύρος των 212.7-509.1 °C. Η θερμοσταθμική ανάλυση του CM- γ -CDP απεικονίζεται στο Σχήμα.2(b). Παρουσιάζει δύο μεγάλα στάδια απώλειας μάζας στο εύρος θερμοκρασίας 0-350 °C. Μία μικρή απώλεια 6.18 % στο εύρος 39.3-100.0 °C και μια μεγάλη απώλεια μάζας 72.53 % στο εύρος 202.79-349.2 °C.

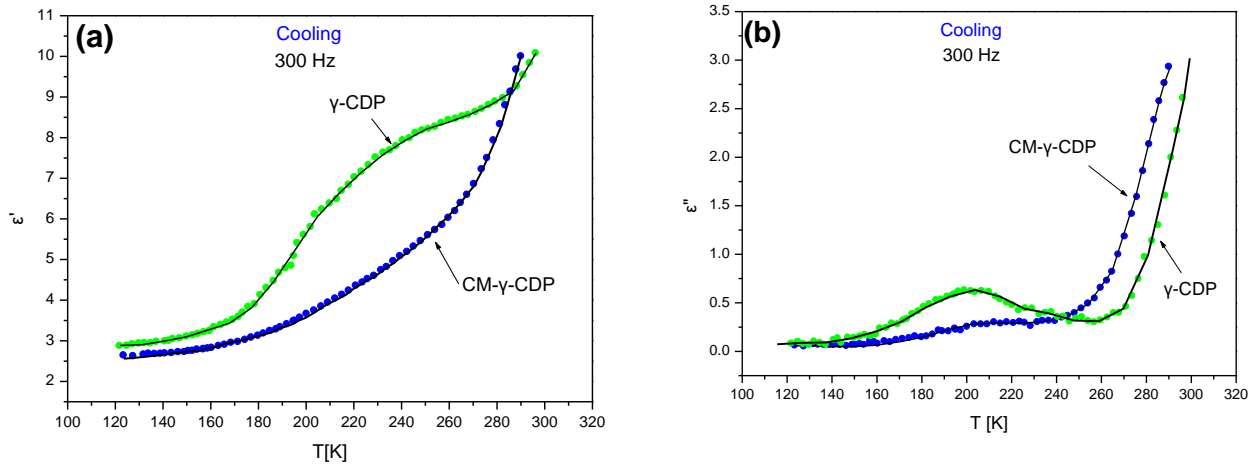


Σχήμα 2. Θερμοβαρυμετρική μέθοδος ανάλυσης (TG/DTA) του a) γ -CDP κατά την θέρμανση από 25 σε 550 °C και b) CM- γ -CDP από 25-350°C με ρυθμό 5 °C min⁻¹.

Διηλεκτρικές ιδιότητες και Αγωγιμότητα

Η εξάρτηση του πραγματικού ϵ' και του φανταστικού μέρους ϵ'' της διηλεκτρικής σταθεράς στα εύρη θερμοκρασίας 122.0-296.4 K για το γ -CDP και 123.6-290.2 K για το CM- γ -CDP, σε συχνότητα εφαρμοζόμενου πεδίου ίση με 300 Hz κατά την διάρκεια της διεργασίας ψύξης φαίνονται στο

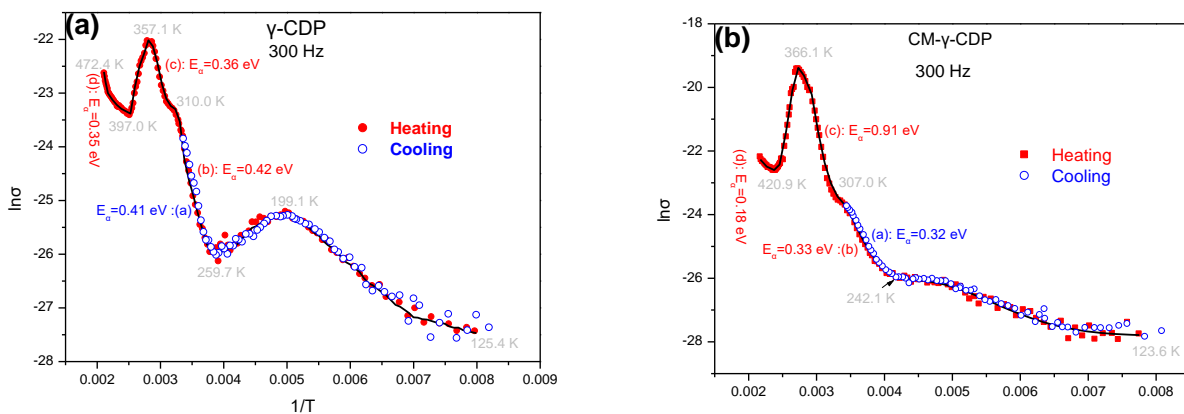
Σχήμα 3(a) για το γ -CDP και (b) για το CM- γ -CDP. Το πραγματικό μέρος ϵ' του γ -CDP ελαττώνεται κατά σιγμοειδή τρόπο από 10.07 στους 296.4 K σε 2.87 στους 122.0 K με σημείο καμπής $\epsilon' = 5.59$ στους 199.1 K. Το φανταστικό μέρος ϵ'' του γ -CDP ελαττώνεται απότομα από 2.61 στους 296.4 K μέχρι την τιμή 0.31 στους 259.8 K, και ακολούθως παρουσιάζει μια κωδωνοειδή καμπύλη με μέγιστη τιμή $\epsilon''_{max} = 0.63$ στη θερμοκρασία 199.1 K.



Σχήμα 3. Εξάρτηση από την θερμοκρασία α) του πραγματικού μέρους ϵ' (T) και β) του φανταστικού μέρους ϵ'' (T) για το γ -CDP και CM- γ -CDP κατά την διεργασία ψύξης στα 300 Hz.

Στην περίπτωση του CM- γ -CDP, το ϵ' μειώνεται καθώς η θερμοκρασία σταδιακά ελαττώνεται κατά εκθετικό τρόπο από την τιμή 9.99 στα 290.2 K έως τα 2.63 στα 123.6 K. Το φανταστικό μέρος ϵ'' του CM- γ -CDP ελαττώνεται απότομα από την τιμή 2.93 στους 290.2 K στην τιμή 0.36 στην θερμοκρασία 245.2 K και στη συνέχεια ελαττώνεται ελαφρώς μέχρι την τιμή 0.06 στα 123.6 K. Η απουσία ευδιάκριτης κωδωνοειδούς καμπύλης είναι φανερή.

Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την θερμοκρασία ($\ln\sigma$ vs $1/T$) τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά την θέρμανση υπό συχνότητα εφαρμοζόμενου πεδίου 300 Hz φαίνονται στο Σχήμα.4(a) για το γ -CDP και Σχήμα.4(b) για το CM- γ -CDP.



Σχήμα 4. Το διάγραμμα κατά Arrhenius της ac-αγωγιμότητας σ ($\ln\sigma$ vs. $1/T$) για το α) γ -CDP και β) CM- γ -CDP κατά τις διεργασίες θέρμανσης και ψύξεως στα 300 Hz.

Στην περίπτωση του γ -CDP κατά την ψύξη, το $\ln\sigma$ ελαττώνεται στο εύρος 296.4-259.7 K παρουσιάζοντας μία σχεδόν γραμμική εξάρτηση από την θερμοκρασία [καλούμενη (a)]. Από τους 259.7 έως τους 125.4 K η αγωγιμότητα $\ln\sigma$ παρουσιάζει μία σχεδόν κωδωνοειδή καμπύλη με μέγιστη τιμή ευρισκόμενη στην θερμοκρασία μετάπτωσης 199.1 K. Μία σχεδόν παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται κατά την θέρμανση από τους 125.4 στους 259.7 K με μέγιστο στα 199.1 K. Από τους 259.7 έως τους 310.0 K, το $\ln\sigma$ αυξάνεται γρήγορα παρουσιάζοντας ένα γραμμικό τμήμα [καλούμενο (b)], ακολουθούμενο από μια μικρή απόκλιση και από ένα δεύτερο γραμμικό τμήμα (c) προς μια μέγιστη τιμή στα 357.1 K. Με περαιτέρω θέρμανση το $\ln\sigma$ ελαττώνεται σε μια ελάχιστη τιμή στην θερμοκρασία 397.0 K και ακολούθως αυξάνεται μέχρι την θερμοκρασία 472.4 K.

Στην περίπτωση του CM- γ -CDP, Σχήμα.4(b) κατά την ψύξη το $\ln\sigma$ ελαττώνεται γραμμικά από τους 290.2 στα 242.1 K όπως δείχνει το τμήμα (a) της καμπύλης το οποίο συνοδεύεται από ένα κεκλιμένο πλατό στο εύρος 242.1-123.6 K. Κατά την θέρμανση το διάγραμμα δείχνει αντιστρεπτή συμπεριφορά παρουσιάζοντας το κεκλιμένο πλατό και το γραμμικό τμήμα (b) στο εύρος 123.6-307.0 K. Για περαιτέρω θέρμανση η αγωγιμότητα παρουσιάζει ένα πολύ μικρό πλατό σαν τμήμα στο εύρος 297.7-307.0 K ακολουθούμενο από ακόμη μια γραμμική εξάρτηση [καλούμενη ως (c)]. Πάνω από τους 343.3 K, παρατηρείται μια μικρή απόκλιση από το γραμμικό τμήμα που φτάνει τη μέγιστη τιμή στα 366.1 K και στη συνέχεια ελαττώνεται απότομα στα 420.9 K. Τέλος, μέσω περαιτέρω θέρμανσης, η αγωγιμότητα $\ln\sigma$ αυξάνεται με την θερμοκρασία όπως δείχνει το τμήμα (d).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία γίνεται συγκριτική διερεύνηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των πολυμερών της γ -κυκλοδεξτρίνης γ -CDP και CM- γ -CDP σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασίας.

Η μεταβολή του πραγματικού και φανταστικού μέρους (ϵ' , ϵ'') της διηλεκτρικής σταθεράς του γ -CDP έδειξε την ύπαρξη ενός θερμικού μετασχηματισμού μερικών κανονικών δεσμών υδρογόνου σε τύπο flip-flop στην θερμοκρασία μετάπτωσης (order-disorder) $T_{\text{trans}}=199.1$ K. Τον ίδιο αντιστρεπτό μετασχηματισμό εμφάνισε και το διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ σαν μία παραμορφωμένη κωδωνοειδή καμπύλη με μέγιστο στην θερμοκρασία 199.1 K. Τα γραμμικά τμήματα (a) και (b) κατά την ψύξη και θέρμανση αντιστοίχως υπακούουν στην εξίσωση του Arrhenius με ενέργειες ενεργοποίησης 0.41 eV κατά την ψύξη και 0.42 eV κατά την θέρμανση. Αυτή η γραμμική εξάρτηση σχετίζεται με την μετατόπιση των πρωτονίων κατά μήκος του δικτύου δεσμών υδρογόνου. Στο εύρος αυτό της θερμοκρασίας εμπεριέχονται όλα τα νερά τα οποία συμμετέχουν στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου και συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα λόγω διαχύσεως. Ακολούθως σε υψηλότερες θερμοκρασίες το γραμμικό τμήμα (c) στο οποίο αντιστοιχεί $E_a=36$ eV δείχνει ότι η ενέργεια μετακίνησης των πρωτονίων είναι μικρότερη από πριν παρόλη την απομάκρυνση μορίων νερού μέχρι την θερμοκρασία 357.1 K. Ακολούθως με την πλήρη αφυδάτωση η αγωγιμότητα ελαττώνεται μέχρι τους 397.0 K και εν συνεχεία αυξάνει λόγω δημιουργίας νέου δικτύου δεσμών υδρογόνου όπως έχουμε περιγράψει σε προηγούμενες εργασίες για το α -CDP και β -CDP.

Στην περίπτωση του CM- γ -CDP η εξάρτηση τόσο της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ' , ϵ'') όσο και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\ln\sigma$ από την θερμοκρασία κατά την ψύξη και θέρμανση δεν εμφάνισαν κάποια μετάπτωση δεσμών υδρογόνου λόγω του ότι οι μεγάλες ομάδες κάρβοξυμέθυλ (CH_2COOH) αντικατέστησαν τα μικρά άτομα υδρογόνου μερικών υδροξυλίων ($-\text{OH}$) που είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση ή εξάλειψη των ενδογλυκοζιτικών δεσμών υδρογόνου $\text{O}(2)-\text{H}(n)\cdots\text{O}(3)-\text{H}(n-1)$. Τα γραμμικά τμήματα (a) και (b) του διαγράμματος $\ln\sigma$ vs $1/T$ εμφανίζουν ενέργεια ενεργοποίησης 0.33 eV κατά την ψύξη και 0.32 eV κατά την θέρμανση, τιμές που είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες 0.41 και 0.42 eV του γ -CDP. Το τρίτο ευθύγραμμο τμήμα (c)

εμφανίζει μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.91$ eV που δείχνει ότι τα πρωτόνια δυσκολεύονται να μετακινηθούν στο αραιωμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου λόγω απομακρύνσεως των μορίων νερού μέχρι την θερμοκρασία 366.1 K στην οποία έχουν απομακρυνθεί όλα τα μόρια νερού και η αγωγιμότητα ελαττώνεται απότομα στους 420.9 K η οποία ακολούθως αυξάνει. Παρόμοια συμπεριφορά συναντήσαμε και στις περιπτώσεις CM-β-CDP και CM-α-CDP.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η υποψήφια διδάκτωρ Π.Κ. Παπαϊωάννου είναι υπότροφος του Ε.Λ.Κ.Ε του Ε.Μ.Π. Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς το εργαστήριο Φυσικοχημείας του Χημικού τμήματος ΕΚΠΑ για την πρόσβαση στις διατάξεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. Szejtli, Cyclodextrins and their Inclusion Complexes, Akademiai Kiado, Budapest 1982.
- [2] J. Szejtli, Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry, Chemical Reviews 98 (1998) 1743-1754.
- [3] W. Saenger, Angew. Chem Int. Ed. Engl. 19 (1980) 344-362.
- [4] S. Tian, P. Forgo and V.T. D'Souza, Tetrahedron Letters 37 (1996) 8309-8312.
- [5] H. Bricout, F. Hapiot, A. Ponchel, S. Tilloy and E. Monflier, Sustainability 1 (2009) 924-945.
- [6] J. Szejtli, starch/starke 36 (1984) 429-432.
- [7] E. Renard, A. Deratani, G. Volet, B. Seville, Eur. Pol. J. 33 (1997) 49-57.
- [8] G. Mocanu, D. Vizitiu and A. Carpov, J. Bioact. Compat. Pol. 16 (2001) 315-342.
- [9] N. Morin-Crini, G. Crini, Prog. Polym. Sci. 38 (2013) 344-368.
- [10] B. Gidwani, A. Vyas, Colloid Surface B 114 (2014) 130-137.
- [11] P.K. Papaioannou, C.S. Karagianni, G. Kakali, V. Charalampopoulos. J. Phys. Chem. Solids 114 (2018) 246-254.
- [12] P.K. Papaioannou, C.S. Karagianni, J.C. Papaioannou. J. Molec. Struct. 1182 (2019) 230-240.