

March 2024

SYNTHESIS OF BINARY ACRYLONITRILE COPOLYMERS

Latofat MAHKAMOVA

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, l.maxkamova@mail.ru

Shukhrat MUTALOV

Shakhrisabz branch of Tashkent Chemical-Technological Institute, Shakhrisabz, Uzbekistan, m.shuhrat1705@gmail.com

Oytura MAKSUMOVA

Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, omaksumovas@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

Recommended Citation

MAHKAMOVA, Latofat; MUTALOV, Shukhrat; and MAKSUMOVA, Oytura (2024) "SYNTHESIS OF BINARY ACRYLONITRILE COPOLYMERS," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2022: No. 4, Article 14. DOI: 10.34920/cce202243

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2022/iss4/14>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact zuchra_kadirova@yahoo.com.

SYNTHESIS OF BINARY ACRYLONITRILE COPOLYMERS

Latofat MAHKAMOVA¹ (l.maxkamova@mail.ru), Shukhrat MUTALOV² (m.shuhrat1705@gmail.com),
Oytura MAKSUMOVA¹ (omaksumovas@mail.ru)
¹Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan
²Shakhrisabz branch of Tashkent Chemical-Technological Institute, Shakhrisabz, Uzbekistan

The aim of this work is to study the radical copolymerization of acrylonitrile with 1-chloro-3-piperidin-2-propylacrylate and to study the structure and properties of the synthesized copolymers. Ammonium persulfate was used as the radical initiator. Water and dimethylformamide were used as solvents. Under these conditions the process proceeds heterogeneously in water, and homogeneously with high speed in dimethylformamide. The synthesis rate of the 1-chloro-3-piperidin-2-propylacrylate and acrylonitrile copolymers increases with increasing temperature in the studied solvents. Experimental studies have shown that copolymerization does not proceed in the absence of the initiator and this indicates a radical nature of the reaction. The structure of synthesized compounds was confirmed by IR spectral analyses. The participation of multiple bonds of both monomers during copolymerization was determined. The composition of copolymers has been determined which indicates that the copolymer formed at early stages is enriched with 1-chloro-3-piperidin-2-propylacrylate units. The values of the monomers relative activities were calculated by Fineman-Ross method. The found values of copolymerization constants are $r_1=0.28$, $r_2=0.62$ and the constant value of the copolymerization product is less than unity proving both types of formed polymer radicals react much faster with foreign monomer than with their own.

Keywords: 1-chloro-3-piperidin-2-propylacrylate, structure, copolymerization constant

СИНТЕЗ БИНАРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА

Латофат МАХКАМОВА¹ (l.maxkamova@mail.ru), Шухрат МУТАЛОВ² (m.shuhrat1705@gmail.com),
Ойтура МАКСУМОВА¹ (omaksumovas@mail.ru)
¹Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан
²Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института, Шахрисабз, Узбекистан

Целью данной работы является изучение радикальной сополимеризации акрилонитрила с 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилатом, исследование строения и свойств синтезированных сополимеров. В качестве радикального инициатора использован аммоний персульфат. Растворителем служили этанол, диметилформамид. В этих условиях в этиловом спирте процесс протекает гетерогенно, а в диметилформамиде гомогенно и с высокой скоростью. С повышением температуры скорость синтеза сополимеров 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата с акрилонитрилом в изученных растворителях увеличивается. Экспериментальными исследованиями показано, что сополимеризация в отсутствие инициатора не протекает и это указывает на радикальный характер реакции. Структура синтезированных соединений подтверждена ИК спектральным анализом. Установлено участие кратных связей обеих мономеров в процессе сополимеризации. Определен состав сополимеров, и это показало, что образующийся на ранних стадиях сополимер обогащен звеньями 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата. Рассчитаны величины относительных активностей мономеров методом Файнемана-Росса. Найденные значения констант сополимеризации $r_1=0,28$, $r_2=0,62$ и величина произведения констант сополимеризации, которая меньше единицы, свидетельствуют о том, что оба типа образующихся полимерных радикалов значительно быстрее реагирует с чужим мономером, чем со своим.

Ключевые слова: 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат, структура, константа сополимеризации

AKRILONITRILNING BINAR SOPOLIMERLARI SINTEZI

Latofat MAHKAMOVA¹ (l.maxkamova@mail.ru), Shukhrat MUTALOV² (m.shuhrat1705@gmail.com),
Oytura MAKSUMOVA¹ (omaksumovas@mail.ru)
¹Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston
²Toshkent kimyo-texnologiya instituti Shahrisabz filiali, Shahrisabz, O'zbekiston

Ushbu ishning maqsadi akrilonitril bilan 1-xlor-3-piperidin-2-propilakrilatni radikal sopolimerlanishini o'rganish, sintez qilingan sopolimerlarni tuzilishi va xossalarni tadqiq qilishdan iborat. Radikal initsiator sifatida ammoniy persulfat ishlatilgan. Erituvchilar sifatida etanol, dimetilformamidlar qo'llanildi. Bunday sharoitda etanol va dimetilformamid geterogen, dimetilformamid geterogen, dimetilformamid esa bir hil va yuqori tezlikda boradi. Haroratning oshishi bilan o'rganilayotgan erituvchilarda 1-xloro-3-piperidin-2-propilakrilatning sopolimerlarini akrilonitril bilan sintez qilish tezligi oshadi. Eksperimental tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, sopolimerizatsiya initsiator bo'lmagan davom etmaydi va bu reaksiyaning radikal xususiyatidan dalolat beradi. Sintezlangan birikmalarning tuzilishi IQ spektral tahlillari bilan tasdiqlangan. Sopolimerlanish jarayonida ikkala monomerning ko'p bog'lanishining ishtiroki aniqlangan. Sopolimerlarning tarkibi aniqlandi va bu dastlabki bosqichlarda hosil bo'lgan sopolimer 1-xloro-3-piperidin-2-propilakrilat birliklarida boyitilganligini ko'rsatadi. Monomerlarning nisbiy faolligi Fineman-Ross usuli bilan hisoblangan. Sopolimerlanish konstantalarining topilgan qiymatlari $r_1=0,28$, $r_2=0,62$ va sopolimerlanish konstantalari mahsulotining qiymati birlikdan kichik, ya'ni hosil bo'lgan polimer radikalarning ikkala turi ham begona monomer bilan nisbatan tezroq reaksiyaga kirishadi.

Kalit so'zlar: 1-xlor-3-piperidin-2-propilakrilat, tuzilishi, sopolimerlanish konstantasi

DOI: 10.34920/cce202243

Введение

Сополимеры акрилонитрила и материалы получаемые на его основе обладают широким спектром практически полезных свойств и поэтому являются перспективными и интересными соединениями органического синтеза. Они применяются в качестве антимикробных веществ, флокулянтов редкоземельных металлов, ингибиторов коррозии, волокнообразующих полимеров и сополимеров со специальными

свойствами и др.. В связи с этим расширение арсенала волокнообразующих полимеров на основе акрилонитрила, изучение их свойств имеет важное значение для науки и практики [1, 2]. В работе [3] представлены результаты радикальной полимеризации и сополимеризации акрилонитрила с метилметакрилатом в ионных жидкостях на основе 1,3-диалкиламещенного имидазола. Другими авторами синтезированы сополимеры акрилонит-

рила и акриловой кислоты в среде ДМСО [4]. Показано, что с увеличением доли акриловой кислоты в сополимере возрастает вклад ионного механизма циклизации, что способствует расширению температурного интервала циклизации и снижению интенсивности теплового потока. Проанализированы новые экологичные методы синтеза сополимеров акрилонитрила в ионных жидкостях и сверхкритических средах [5]. Рассмотрены методы синтеза акрилонитрильных сополимеров, которые могут быть использованы для прядения волокон из расплава. Синтезированы аминированные сополимеры полиакрилонитрил-трансплантат-хитозан (APANCS) реакцией сополимеризации полиакрилонитрил-трансплантат-хитозан (PANg-CS) с диэтилентриамином в растворе [6-8]. Сополимеры акрилонитрила и метакриловой кислоты сополимеризацией синтезированы в водном растворе [9, 10]. Проведен синтез сополимеров на основе акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропан-сульфоуксусной кислоты в среде диметилформамида при 70 °С [11]. Показано, что увеличение содержания воды в реакционной среде с 0,3 до 3,6% (мас.) не оказывает негативного влияния на динамику синтеза этих сополимеров. В другой работе [12] описан способ синтеза сополимеров акрилонитрила с производными итаконовой кислоты в среде растворителя с добавлением инициатора радикальной полимеризации при температуре 65÷85°С, а в качестве растворителя использован сверхкритический диоксид углерода, в качестве производных итаконовой кислоты - ее моноэфиры или моноамиды, а содержание производных итаконовой кислоты в сополимере составляет от 0,01 до 4 мольных % [13]. Осуществлена радиационная сополимеризация акрилонитрила с сомономерами, выбранными из групп эфиров на основе акриловой и метакриловой кислоты, с долей сомономеров не более 20% в сополимере. Реакцию проводят в водно-дисперсионной среде, которая содержит катионоактивный или анионоактивный эмульгатор при соотношении мономерной и водной фазы в эмульсии от 5 к 95 до 20 к 80, при температуре от 5 до 60 °С, при мощности дозы облучения от 0,02 до 0,2 Гр/с. Авторы осуществили псевдоживую радикальную бинарную сополимеризацию акрилонитрила с метилакрилатом, стиролом и трет-бутилакрилатом в массе в при-

сутствии агента обратимой передачи цепи дибензилтретиокарбоната [14].

Методы исследования

Акрилонитрил (АН) очищали от ингибитора 5% раствором щелочи с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли при атмосферном давлении, $T_{\text{кип}}=77$ °С; $n_D^{20} = 1,3914$.

1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат синтезировали, очищали по известной методике и характеризовали методом ИК спектроскопии, как описано ранее [15]. В ИК спектре 1-хлор-3-пиперидин-2-пропанола имеются следующие полосы поглощения, см^{-1} : $\nu(\text{C-N})$ 3359; $\nu(\text{CH}_3)$ и $(-\text{CH}_2)$ 2248; $\nu(\text{C=O})$ 1651; $\nu(\text{C=C})$ 1635; $\nu(\text{C-O-C})$ 1293. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{Cl}$; $d_4^{20} = 1,2030$ г/см³, $n_D^{20} = 1,3660$. Очистку органических растворителей проводили по известным методикам [16]. Их физико-химические показатели соответствовали литературным данным. Персульфат аммония (ПА) марки «Ч» (99%) использовали без дополнительной очистки. Персульфат аммония - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ представляет собой моноклинные кристаллы, хорошо растворяется в воде, плотность 1,982 г/см³; температура разложения 120 °С. На основании зависимости состава сополимеров от соотношения мономеров в исходной смеси были определены константы сополимеризации для системы АН-ХППАК по методике [17, 18].

Реакцию сополимеризации 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата (ХППАК) с акрилонитрилом (АН) проводили в среде органических растворителей при температурах 20-40 °С в присутствии радикальных инициаторов. Растворителем служили этанол, диметилформамид. При этом в реакцию проводилась с малыми степенями превращения – для расчета констант сополимеризации r_1 и r_2 . Сополимеризация проводилась в стеклянных пришлифованных пробирках. В чистые пробирки с пришлифованными пробками помещали необходимое количество инициатора и наливали растворитель, акрилонитрил, 1-хлор-3-пиперидино-2-пропилакрилат в требуемых соотношениях. Реакцию сополимеризации проводили до степени конверсии 7,4%. По её окончании реакционную массу охлаждали до комнатной темпе-

Таблица 1

Зависимость состава сополимеров ХППАК (M_1) с АН (M_2) от соотношения мономеров в исходной смеси в среде ДМФА. $[на]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $t=40$ °С.

Исходное соотношение, моль. доля		Содержание хлора, %	Выход, %	Состав сополимера, моль. доля	
M_1	M_2			m_1	m_2
0,20	0,80	3,35	2,3	0,24	0,76
0,35	0,65	5,40	3,5	0,36	0,64
0,50	0,50	6,36	4,9	0,42	0,58
0,65	0,35	8,20	6,0	0,54	0,46
0,80	0,20	9,60	7,4	0,63	0,37

Таблица 2

Значения эффективных констант сополимеризации в системе АН-ХППАК

Системы	r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1 \cdot r_2$
АН-ХППАК	0,28	0,62	3,57	1,61	0,17

ратуры и вскрывали. Сополимеры пересаждали из диметилформамидного раствора этилацетатом. Пересаживание сополимеров проводили дважды, осадок сополимера отделяли и сушили в вакууме до постоянной массы. Полученные сополимеры представляют собой белые порошкообразные продукты, которые растворяются в этаноле, диметилформамиде, ацетоне, диоксане. Конверсию сополимеров определяли гравиметрическим методом. Реакцию сополимеризации проводили в термостате «Wited» при температурах $20-60 \pm 0,1$ °С.

ИК спектры исходных реагентов и синтезированных сополимеров снимались на ИК-Фурье спектрофотометре SYSTEM-200 в диапазоне волновых чисел $400-4000$ $см^{-1}$ в таблетках КВг. ПМР-спектры растворов веществ в CD_3COCD_3 регистрировались на спектрометре «Вариант-6» с рабочей частотой на ядрах Н 60,0 МГц при температуре 30 °С. В ампулу вводится также небольшое количество (~1%) ТМС в качестве внутреннего эталона.

Результаты и обсуждение

Для определения влияния соотношения исходных мономеров на состав образующихся сополимеров сополимеризацию ХППАК с АН проводили в широком диапазоне соотношений мономеров (табл. 1).

Как видно из таблицы 1 соотношения звеньев мономеров в сополимерах не соответ-

ствуют их соотношению в исходной смеси. Это смещение соотношения определяется вследствие разницы в активности сомономеров. При соотношении ХППАК и АН 0,20:0,80 образуется сополимер, обогащенный звеньями ХППАК. Он растворим в воде, однако, с увеличением относительной доли АН в растворе, в образующихся макромолекулах возрастает доля звеньев АН и сополимер уже не растворяется в воде.

На основе экспериментальных данных по сополимеризации указанных систем определены константы сополимеризации для системы АН-ХППАК графическим решением дифференциального уравнения Файнмана-Росс (табл. 2). Из данных таблицы 2 видно, что обе константы r_1 и r_2 меньше единицы. Это указывает на то, оба растущих радикала предпочтительно реагирует с «чужим» мономером, чем со своим. Величина произведения констант сополимеризации меньше единицы: $r_1 \cdot r_2 = 0,17$, что указывает на склонность мономеров к чередованию в процессе сополимеризации.

Химический состав и структура полученных сополимеров подтверждены данными элементного анализа, ИК, ЯМР спектроскопией.

ИК спектры сополимеров на основе ХППАК и АК при соотношениях 0,35:0,65 и 0,65:0,35, полученные при малых степенях превращения приведены на рисунках 1 и 2.

Данные ИК спектроскопии подтвержда-

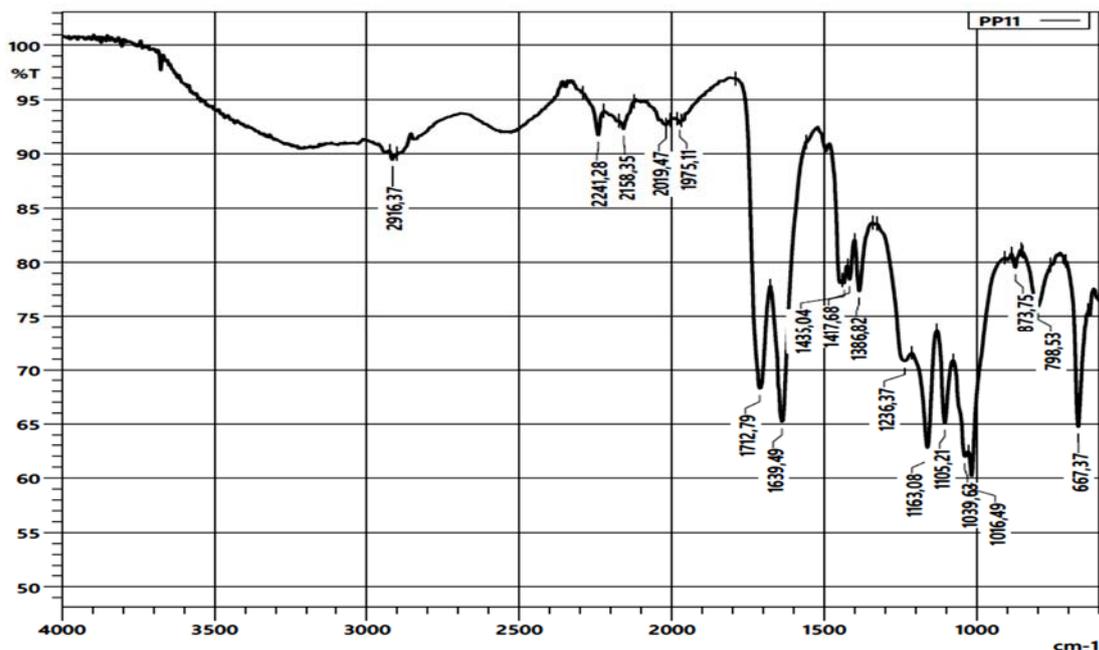


Рисунок 1. ИК спектр сополимера на основе ХППАК с АН при соотношении 0,35:0,65.

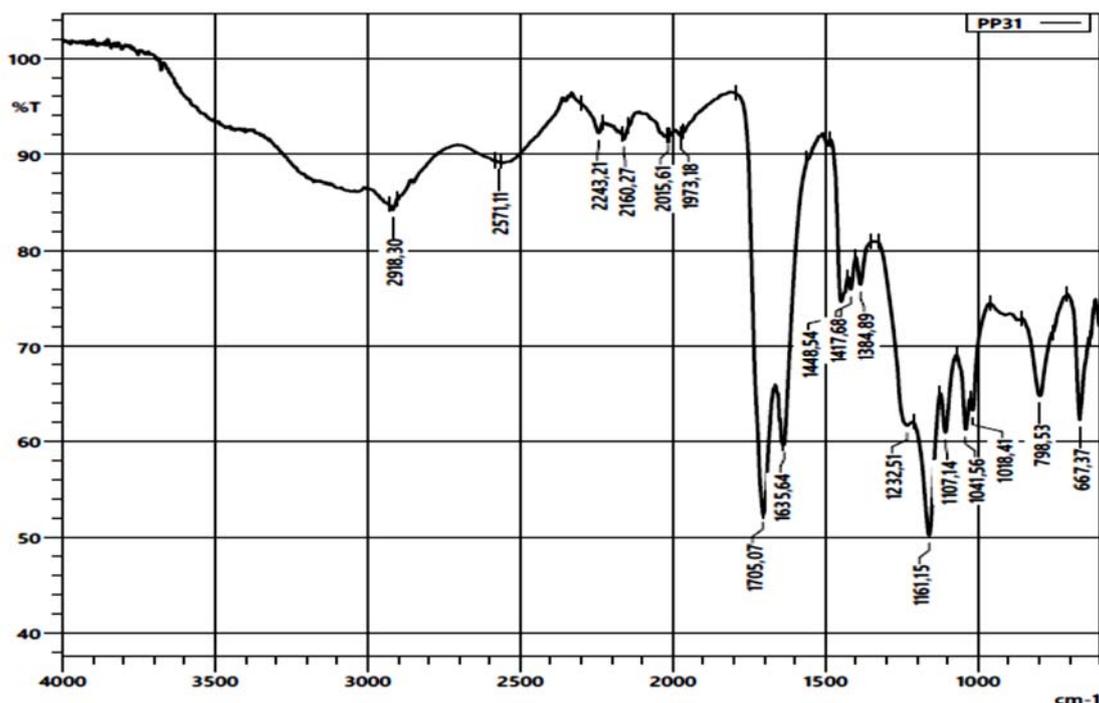
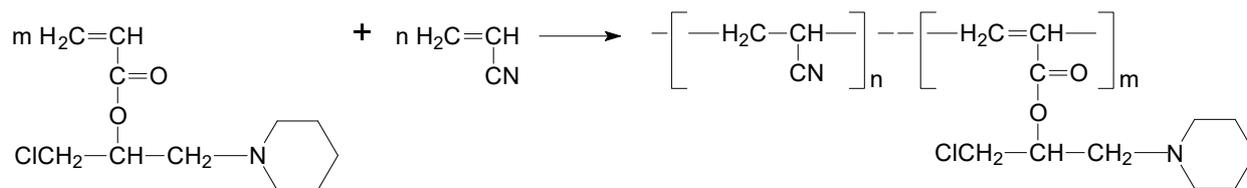


Рисунок 2. ИК спектр сополимера на основе ХППАК с АН при соотношении 0,65:0,35.

ют получение нового сополимера ХППАК с АН. В спектре образцов сополимеров обнаруживаются полосы поглощения, характерные для фрагментов как ХППАК в областях 1705-1712 и 1016-1236 cm^{-1} (сложный эфир), при 1635-1639 cm^{-1} валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$, так и наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний нитрильных $\text{C}\equiv\text{N}$ групп в области 2241-2243 cm^{-1} и деформационных сим-

метричных колебаний CH_2 при 1435 и 1448 cm^{-1} , соответственно. Отсутствие в ИК спектрах сополимеров полос поглощения, характерных для двойных $\text{C}=\text{C}$ связей, показывает, что реакция сополимеризации протекает во винильных группах исходных мономеров.

Согласно данным элементного анализа и ИК спектрам структура сополимера на основе АН с ХППАК может быть представлена следующим образом:



Заклучение

Таким образом, в процессе изучения радикальной сополимеризации акрилонитрила с 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилатом в среде органических растворителей в присутствии радикального инициатора – персульфата аммония при относительно низких темпе-

ратурах элементным анализом и ИК спектральными данными установлено образование бинарных сополимеров. Показано, что соотношение звеньев мономеров в сополимерах не соответствует их соотношению в исходной смеси. Это смещение соотношения является следствием разницы в активности сомономеров.

REFERENCES

- Gol'dfeyn M.D., Zyubin B.A. Kinetika i mekhanizm protsessov polucheniya voloknoobrazuyushchikh polimerov na osnove akrilonitrila. Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, 1990, no. 11, pp. 2243-2263.
- Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R.D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. Green Chemical, 2001, vol. 3, no. 4, pp. 156.
- Vygodskiy Y.A.S., Mel'nik O.A., Lozinskaya Ye.I., Shaplov A.S. Radikal'naya polimerizatsiya i sopolimerizatsiya akrilonitrila v ionnykh zhidkostyakh. Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, 2005, no. 4, pp. 704-709.
- Toms R.V., Balashov M.S., Shaova A.A., Gerval'd A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Grebenkina N.A., Chernikova E.V. Copolymers of Acrylonitrile and Acrylic Acid. Effect of Composition and Distribution of Chain Units on the Thermal Behavior of Copolymers. Polymer Science, Series B, 2020, vol. 62, no. 2, pp. 102-115. DOI: 10.1134/S1560090420020086
- Pansheng Liu, Nana Zhang, Yanbin Yi, Magdi E. Gibril, Shoujuan Wang, Fangong Kong. Effect of lignin-based monomer on controlling thero-molecular weight and physical properties of the polyacrylonitrile lignin copolymer. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, no.164, pp. 2312-2322. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.119
- Mohamed E. Shaheen, Ahmed R. Ghazy, El-Refaie Kenawy, Riyad A. Ghazy, Farouk El-Mekawy. Experimental studies on static laser light scattering of synthesized poly (acrylonitrile-co-methyl methacrylate) copolymer at room temperature. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2020, no. 4, pp. 704-709.
- Chernikova E.V., Toms R. V., Gerval'd A. Yu., Prokopov N. I. Fiber-Forming Acrylonitrile Copolymers: From Synthesis to Properties of Carbon Fiber Recursors and Prospects for Industrial. Production Polymer Science, Series C, 2020, vol. 62, no. 1, pp. 17-50. DOI: 10.1134/S1811238220010026
- Mustafa Mert Sirim, Vagolu Siva Krishna, Dharmarajan Sriram, Oya Unsal Tan. Novel benzimidazole-acrylonitrile hybrids and their derivatives: Design, synthesis and antimicrobial activity. European Journal of Medicinal Chemistry, 2020, no. 18, pp. 11-20. DOI: 10.1016/j.ejmech.2019.112010.
- Nan Zhang, André Said, Christian Wischke, Vivian Kral, Robert Brodewolf, Pierre Volz, Alexander Boreham, Christian Gerecke, Wenzhong Li, Axel T. Neffe, Burkhard Kleuser, Ulrike Alexiev, Andreas Lendlein, Monika Schäfer-Korting. Poly[acrylonitrile-co-(N-vinyl pyrrolidone)] nanoparticles-Composition-dependent skin penetration enhancement of a dye probe and biocompatibility. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2017, no. 11, pp. 66-75.
- Shlyakhtin A.V., Lemenovskii D.A., Nifant'ev, I.E., Thermal behaviour of the copolymers of acrylonitrile with methyl acrylate and itaconic acid or its derivatives. Journal Mendeleev Communication, 2013, vol. 91, no. 6, pp. 414-419.
- Dena-Aguilar J.A., Jauregui-Rincon J., Bonilla-Petriciolet A., Romero-Garcia J. Synthesis and characterization of aminated copolymers of polyacrylonitrile-graft-chitosan and their application for the removal of heavy metals from aqueous solution. Journal Chilean Chemical Society, 2015, vol. 60, no. 2, pp. 2876-2880.
- Chernikova E.V., Toms R.V., Prokopov N.I. Thermooxidative stabilization of acrylonitrile terpolymers obtained under reversible chain-transfer conditions: Effects of synthesis temperature and initiation method. Polymer Science, 2017, vol. 59, no. 1, pp. 28-42 DOI: 10.1134/S156009041701002X
- Toms R.V., Balashov M.S., Gerval'd A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V. Reversible addition-fragmentation chain transfer based copolymers of acrylonitrile and alkyl acrylates as possible precursors for carbon fibers: synthesis and thermal behavior during stabilization. Polymer International, 2022, no. 7. DOI: 10.1002/pi.6286
- Timoshenko N.V., Filatov S.N. Sopolimerizatsiya akrilonitrila i metakrilovoy kisloty v vodnoy srede [Copolymerization of acrylonitrile and methacrylic acid in an aqueous medium]. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii, 2011, vol. 25, no. 3, pp. 45-49.
- Kharitonovich A.G., Shcherbina L.A., Osipenko O.N., Ustinov K.YU. Razrabotka resursoberegayushchey tekhnologii polucheniya voloknoobrazuyushchikh sopolimerov akrilonitrila po dimetilformamidnomu metodu [Development of a resource-saving technology for the production of fiber-forming acrylonitrile copolymers by the dimethylformamide method]. Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdeliy, 2015, no. 4, pp. 147-153.
- Nifant'ev I.E., Shlyakhtin A.V., Lemenovsky D.A. Method for the synthesis of acrylonitrile copolymers. Patent RU, no. 2528395, 2014.
- Duflov V.R., Kitaeva N.K., Polikarpov V.V., Kasyanova E.A., Savinova N.S. Fiber-forming copolymer of acrylonitrile and method for its production. Patent RU, no. 2422467, 2011.
- Chernikova Ye.V., Poteryayeva Z.A., Plutalova A.V. Kontroliruyemaya sopolimerizatsiya akrilonitrila v masse po mekhanizmu obratimoy peredachi tsepi [Controlled copolymerization of acrylonitrile in bulk by a reversible chain transfer mechanism]. Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, 2014, no. 2, pp. 119-127.
- Plutalova N.U., Maksumova O.S. Quantum chemical calculation of piperidine-based synthesized compounds using the pm-3 semiempirical method. Academicia An International Multidisciplinary Research Journal, 2021, vol. 11, no. 8, pp. 300-306. DOI: 10.5958/2249-7137.2021.01815.2