

ELEKTRİK QAZBOŞALMALARININ TƏSİRLƏRİNƏ MƏRUZ QALAN POLİMER MATERIALLARIN SƏTHİNDƏ VƏ HƏCMİNDƏ REALLAŞAN PROSESLƏRİN TƏHLİLİ

L.Ç. SÜLEYMANOVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu,

Bakı, Az 1143, H. Cavid, 131

E-mail: tzenfira@mail.ru

Temperatur və kimyəvi təsirlərdə kəskin məhdudiyətlərə malik olan materiallar halında, səthlərin modifikasiyası proseslərində aşağı temperaturlu qeyri-taraz elektrik qazboşalmalarının təsirlərindən geniş istifadə olunur. Elektrik təsirləri vasitəsilə materialların səthlərinin modifikasiyasının perspektivliyi; - səthlərdə yükdaşıyıcıların enerjisindən məqsədəuyğun şəkildə istifadə edilməsinin mümkünlüyü, qazboşalmasının yaratdığı müəyyən kimyəvi aktiv ionların səthə yönəldilməsi imkanları, qazın temperaturunun yüksək olmaması, qızdırılmasına sərf olunan enerjinin iqtisadi səmərəliliyi ilə təmin olunur.

Açar sözlər: qazboşalması, polimer, səth, rentgenoqram, deformasiya, böyük period, fiziki-kimyəvi xassə, struktur, dielektrik, elektrofizika, izolyasiya, sferolit, fibril.

UOT: 539.26

Aşağı molekullu birləşmələrdən fərqli olaraq yüksək molekullu birləşmələrdə, ölçüsü 3-5 Å olan, atomlararası məsafədən başqa, ölçüsü 50-1000 Å olan böyük təkrarlanma periodu da müşahidə olunur və böyük period materialın emal texnologiyasının termodinamik parametrlərdən həssas asılı olaraq dəyişir. Digər tərəfdən məlumdur ki, materialların elektrofiziki və digər xassələri onların kimyəvi tərkibindən və fiziki strukturundan asılıdır, eyni kimyəvi tərkibə malik polimer müxtəlif struktura malik olduqda, müvafiq olaraq müxtəlif xüsusiyyətlər də nümayiş etdirirlər.

Polimer material bir ox istiqamətində deformasiya prosesinə məruz qaldıqda materialın hər iki bərkidilmiş tərəfində əvvəlcə ensiz hissə əmələ gəlir və deformasiya artdıqca, bu ensiz hissə nümunə boyunca yayılır. Ensiz hissənin əmələ gəlməsi materialda rekristallizasiya prosesinin başlanmasına təsadüf edir. Ensiz hissənin tədqiqindən alınmış nəticələr polimerin deformasiyasının sonunda formalaşan strukturun müəyyənləşdirilməsində əsas qəbul edilə bilər.

Polimer materialın strukturu isti preslənmənin təzyiq və temperaturundan, kristallaşma sürətindən və temperaturundan asılı olaraq formalaşır. Məsələn, ərimə temperaturuna yaxın temperaturlarda hazırlanan və otaq temperaturunda kristallaşan polimerlərdə sferolitlər böyük ölçülərə, ərimə temperaturunda preslənen və alçaq temperaturda kristallaşan polimer nümunələrində isə sferolitlər kiçik ölçülərə malik olurlar, və bu halda materialın sıxlığı bütün nöqtələrdə təqribən eyni qiymətə malik olur və materialı bircinc hesab etmək olar. Birinci halda isə materialın müxtəlif hissələrində sıxlıq müxtəlif olduğundan, materialda qeyribircinclilik müşahidə olunur.

Çoxsaylı tədqiqat işlərinin [1-6] nəticələrindən məlumdur ki, müxtəlif elektrik keçiriciliyinə və digər fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərə malik olan materialların əsas xüsusiyyətlərini bu və ya digər istiqamətdə dəyişmək, materiallara yeni xüsusiyyətləri aşılamaq məqsədi ilə mexaniki, temperatur, kimyəvi və fiziki təsirlərdən müasir texnoloji proseslərdə geniş istifadə edilir. Göstərilən təsirlər vasitəsilə səthlərin modifikasiyası proseslərində, materiallarda elektrik yüklü vəziyyətlə-

rin əmələ gəlməsi, adsorbsiya, adgeziya xüsusiyyətlərinin dəyişməsi, cilalanma, səthdə girinti-çıxıntıların əmələ gəlməsi, sərbəst radikalların yaranması, yeni qrup elementlərin əmələ gəlməsi, səthlərdə destruksiya və molekullar arasında Van-der-Vaals fiziki qüvvələrinin kovalent kimyəvi rabitələrlə əvəz edilməsi, materiallarda elektret hallarının yaranması, səthlərin oksidləşməsi və digər kimyəvi reaksiyaların mümkünlüyü müşahidə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, temperatur və kimyəvi təsirlərdə kəskin məhdudiyətlərə malik olan materiallar halında, səthlərin modifikasiyası proseslərində alçaq temperaturlu qeyri-taraz elektrik qazboşalmalarının təsirlərindən geniş istifadə olunur. Elektrik təsirləri vasitəsilə materialların səthlərinin modifikasiyasının perspektivliyi; -səthlərdə yükdaşıyıcıların enerjisindən məqsədəuyğun şəkildə istifadə edilməsinin mümkünlüyü, qazboşalmasının yaratdığı, müəyyən kimyəvi aktiv ionların səthə yönəldilməsi imkanları, qazın temperaturunun yüksək olmaması, qızdırılmasına sərf olunan enerjinin iqtisadi səmərəliliyi ilə təmin olunur.

Polimerlər, şüşə və digər kimyəvi cəhətdən bircins olan bəsit materialların səthlərində adgeziya prosesinin tədqiqindən alınmış nəticələr, elektrik qazboşalmalarının səthlərin aktivləşdirilməsində tətbiqinin effektivliyini təsdiq etmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu istiqamətdə yerinə yetirilən elmi-tədqiqat işlərində müsbət texniki nəticələr əldə edilməsinə baxmayaraq, "elektrik qazboşalması və material" qarşılıqlı təsirində reallaşan fiziki-kimyəvi proseslərin mexanizmlərinin aydınlaşdırılmasında mövcud olan bir sıra məsələlərin birqiyəmətlili həlli, bu istiqamətdə yeni-yeni tədqiqatların yerinə yetirilməsini tələb edir. Bu baxımdan, bəsit və mürəkkəb tərkibli materialların səthlərinin elektrik qazboşalmalarının təsirləri vasitəsilə aktivləşdirməyin tədqiqinin vacibliyi və aktuallığı təmin olunur.

Səyriyən elektrik qazboşalmasının polimer dielektriklərin səthlərinə təsirinin tədqiqində [40, 41], polimerin səthində sərbəst radikalların, yeni qrup elementlərin və səthdə elektrik yüklərinin cəmlənməsi ilə əlaqədar olaraq səthi aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsi qeydə alınmışdır ki, belə mərkəzlərin əmələ gəlməsi

səthin adgeziya xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Qeyd etmək lazımdır ki, qazboşalması- nın təsir müddəti və cərəyan sıxlığının yüksək qiymət- lərində, bəzi hallarda, qazboşalmalarının təsiri səthin aktivliyinə mənfi təsir göstərir. Ədəbiyyatda müəlliflər bunu qazboşalmanın təsiri nəticəsində səthin kifayət qədər qızması ilə əlaqələndirirlər, belə ki, yüksək tem- peraturalarda sərbəst radikalların yüklüklərinin yük- səlməsi onları ləğv etmiş olur və diffuziya proseslərin- nin nəticəsində polimer materialların həcmində alçaq molekullu birləşmələrin səthə çıxması ilə səthin aktiv- liyi azalmış olur.

Yüksək enerjili zərrəciklərin və elektromaqnit şüalanmalarının polimer materiallara kompleks təsiri öyrənilərək müəyyən edilmişdir ki, sərbəst radikallar materialın 60 mkm-a qədər qalınlığı olan səthində əmələ gələ bilər. Müəlliflər göstərirlər ki, sərbəst radi- kallar səyriyən qazboşalmanın vakuumda ultrabən- növşəyi şüalanmasının nəticəsində əmələ gəlirlər, yük- lü zərrəciklərin təsiri isə səthin dağılmasına səbəb olur.

Digər tədqiqatlarda [8-11] müəlliflər belə hesab edirlər ki, polimerin səthində sərbəst radikalların əmələ gəlməsi səthin elektronlarla bombardman edil- məsi ilə əlaqədardır.

Tədqiqat işlərinin müəllifləri, polimer, şüşə və digər materialların səthlərinin modifikasiya prosesində ionların və ultrabənövşəyi şüalanmasının müsbət və mühüm əhəmiyyət kəsb etməsi qənaətinə gəlirlər. Tac boşalmasının təsiri halında, əsas təsir faktoru olaraq, yüklü zərrəciklərin və oksigen atomlarının təsirləri həlledici hesab olunur. Metal təbəqənin polimer mate- rialının səthində adgeziyasının yüksəlməsi, səyriyən qazboşalmanın təsiri nəticəsində polimerin səthində infraqırmızı spektroskopiyaya ilə qeydə alınmış, oksid- ləşmə reaksiyaları ilə izah olunmuşdur. Arakəsmə və tac növ elektrik qazboşalmalarının təsirləri oksigen mühitində yerinə yetirildikdə, adgeziya daha yüksək qiymətlərə malik olmuşdur. Bir sıra tədqiqat işlərində qeyd olunur ki, polimer-dielektriklərin səthi adgeziya aktivliyinin yüksəlməsi, elektrik təsirləri zamanı səth- lərdə elektrik yüklərinin toplanması ilə əlaqədar olur. Müəlliflər səyriyən qazboşalmanın polimer mate- rialların səthində təsirinə tədqiq edərək, səthin aktivləşmə- sini səthdə elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində polyar qrupların oriyentasiyası və səthi yüklərin yenidən pay- lanması hesabına səthdə elektron quruluşunun forma- laşması ilə əlaqələndirirlər.

Qazboşalmanın polimer materiallara təsirləri flü- or tərkibli qaz mühitində yerinə yetirildikdə, mühitdə mənfi ionların əmələ gəlməsi və parçalanması nəticə- sində dielektrikin potensial çuxurlarında elektronların toplanması və materiallarda davamiyyətli zaman müd- dətində saxlanılan elektret xüsusiyyətlərinin əmələ gəlməsi qeydə alınmışdır.

Bir sıra tədqiqatlarda, qazboşalmanın növün- dən, təsir mühitindən və təsir obyektinin fiziki-kimyə- vi xüsusiyyətlərindən asılı olaraq, qazboşalmalarının təsirləri vasitəsilə səthlərin aktivləşdirilməsində müx- təlif hallarda, müxtəlif mexanizimlərin reallaşması, bir qiymətli olaraq müəyyənləşdirilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, son illərin tədqiqatları- nın nəticələrindən məlum olmuşdur ki, polimer-die-

lektrik materialların bir sıra mexaniki, optik, elektrofi- ziki və sairə xüsusiyyətləri materiallarda molekullar toplusunun əmələ gətirdiyi fiziki strukturlar ilə sıx bağlı olur. Eyni zamanda, müəyyən edilmişdir ki, poli- merlərdə müəyyən strukturların formalaşması və on- ların mühüm elektrofiziki xüsusiyyətləri polimerlərin hazırlanma texnologiyasında ardıcıl yerinə yetirilən proseslərdə tətbiq olunan temperatur, təzyiqli bir ox istiqamətində deformasiyaya uğradılmış materiallar ha- lında, deformasiya sürəti, deformasiyanın dərəcəsi və sair faktorlardan asılı olur. Əsasən, rentgenstruktur və elektron mikroskopu vasitəsilə aparılan tədqiqatların nəticələrindən məlum olmuşdur ki, xətti quruluşlu poli- mer materiallar polikristallik struktura malik olaraq, sferolit, dendrit, aksilit, edrit kimi struktur elementlə- rindən təşkil olunur.

Ədəbiyyatda xətti quruluşa malik olan polimer materiallarında, müxtəlif təsir faktorlarını nəzərə ala- raq, strukturların formalaşması məsələlərinə baxılmış- dır. Müəyyən edilmişdir ki, polimerlərin hazırlanma texnologiyasının parametrlərini dəyişməklə material- larda bu və ya digər strukturları formalaşdırmaq müm- kün olur.

Ədəbiyyatda [7] amorf-kristallik quruluşa malik olan, müxtəlif termodinamik rejimlərdə emal olunmuş materialların böyük və kiçik bucaqlarda rentgeno- qramları əks olunmuşdur (şəkil1-4).

Şəkil 1a-da amorf-kristallik quruluşa malik bir ox istiqamətində, $T=80^{\circ}\text{C}$ temperaturda, dartılma de- formasiyasına məruz qalan, qalınlığı 1,2mm olan yük- sək təzyiqli polietilen materialının, nümunələrindən, böyük və kiçik bucaqlarda, alınmış rentgenoqram ve- rilmişdir. Şəkil 1b və 1c-də isə nümunənin uyğun ola- raq 20% və 30% otaq temperaturunda, əlavə de- formasiyaya uğramış nümunələrinin rentgenoqramları təqdim olunmuşdur.

Şəkil 2a-da poliamid-6 polimer materialının bir ox istiqamətində deformasiya olunmuş nümunəsinin rentgenoqramı təqdim olunur. Şəkil 2b-də bu nümunə- nin əlavə 30% deformasiyasına uyğun rentgenoqramı verilmişdir.

Şəkil 3a-da orta təzyiqli, 40Mrad γ şüaları vasitə- silə şüalanmış, polietilen materialının böyük və kiçik bucaqlarda rentgenoqramı təqdim olunur. Şəkil 3b-də isə bu nümunənin 40% deformasiyasına uyğun rentge- noqramı verilmişdir.

Şəkil 4a-da bir ox istiqamətində otaq temperatu- runda, dartılma deformasiyasına məruz qalan, yüksək təzyiqli polietilen materialının nümunələrindən alın- mış rentgenoqramlar təqdim olunur.

Şəkil 4b və 4c-də bu nümunələrin deformasiya oxuna nəzərən iti bucaq istiqamətində yenidən uyğun olaraq 30% və 60% deformasiya olunmuş nümunələri- nin uyğun rentgenoqramları verilmişdir.

Şəkil 5-8-də ədəbiyyatda [7] amorf-kristallik struktura malik olan, müxtəlif termodinamik rejimlərdə emal olunan polimer materialların böyük və kiçik bucaqlarda rentgenoqramları və materialları əks etdi- rən model təsvirləri verilmişdir.

Rentgenoqramların analizindən məlum olunmuş- dur ki, molekullar toplusunun əmələ gəldiyi, ölçüləri 100-300Å olan, böyük təkrarlanma periodunun ölçü- ləri və forması nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişə bilər.

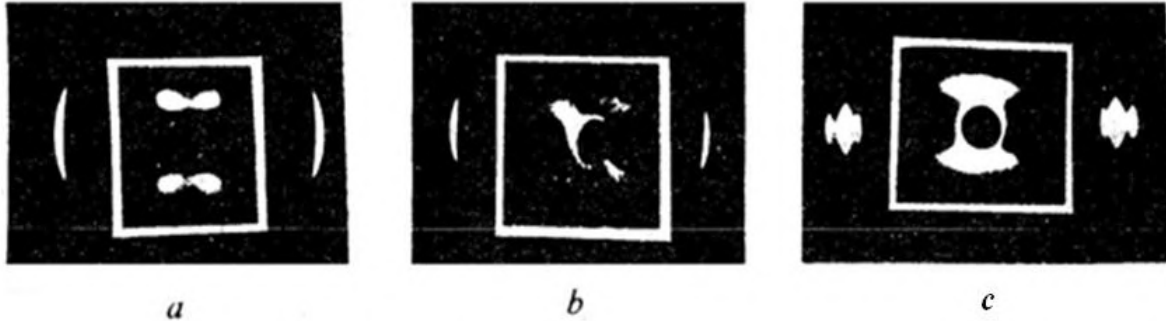
Deformasiya prosesində böyük periodun deformasiyası və sonrakı deformasiyalarında əhəmiyyətli struktur dəyişiklikləri baş verərək, nəhayətdə köhnə strukturun dağılması və yeni struktura keçməsi müşahidə edilir.

Beləliklə, polimer nümunələrin hazırlanma texnologiyasını dəyişməklə müxtəlif quruluşa və uyğun olaraq fərqlənən fiziki xüsusiyyətlərə malik materiallar əldə etmək olar.

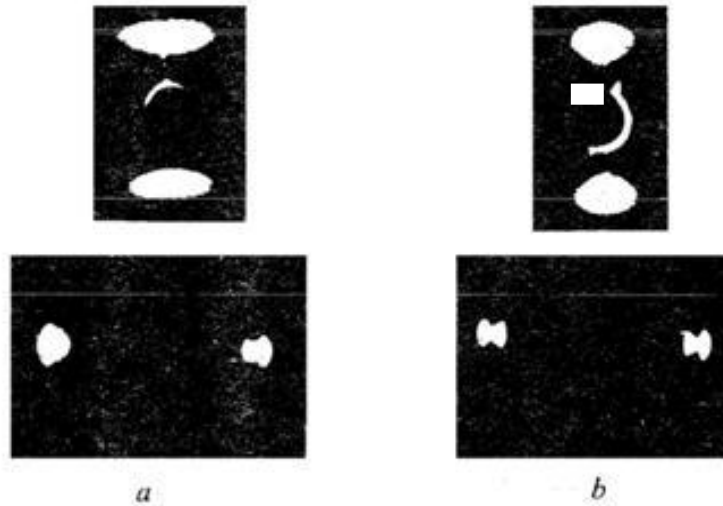
Ədəbiyyatda, müxtəlif fiziki quruluşa malik, tərkibində müxtəlif miqdarda silikagel olan polivinil-

lidenftorid materialına elektrik qazboşalmaları və güclü elektriksahələri vasitəsilə təsir etdikdə, materiallarda elektrik yüklərinin toplanmasının fiziki mexanizmi araşdırılmışdır.

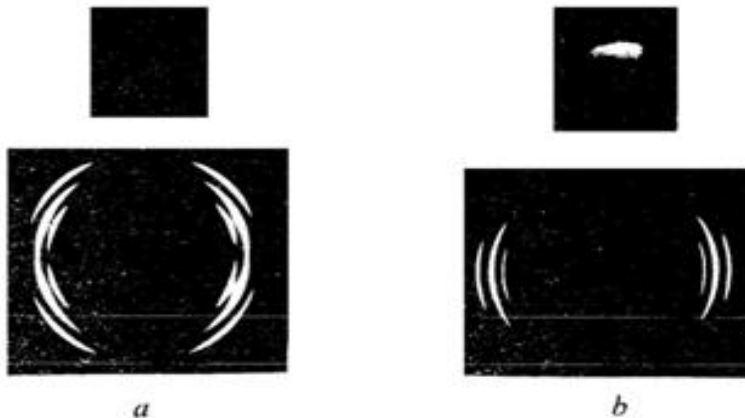
Tədqiqatlarda müəyyən edilmişdir ki, elektrik qazboşalmalarının təsirlərinə məruz qalan polimer materiallarda yüksək səthi sıxlığa malik olan elektrik yükləri cəmlənir və bu yüklər, əsasən materialın daha defektli hissəsi olan amorf oblastlarında yerləşir.



Şəkil 1. Polietilen materialının deformasiya prosesinin rentgenoqramları a) $\epsilon=200\%$; b) $\epsilon=220\%$; c) $\epsilon=230\%$ [7].



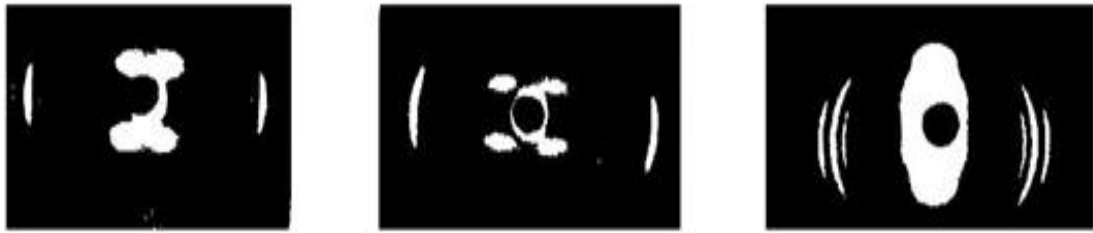
Şəkil 2. Polikaproamid materialının deformasiyasının rentgenoqrammaları: a) $\epsilon=250\%$, b) $\epsilon=280\%$ [7].



Şəkil 3. 40 Mrad γ şüaları ilə şüalanmış PE-in rentgenoqramları a) $\epsilon=170\%$, b) $\epsilon=210\%$ [7].



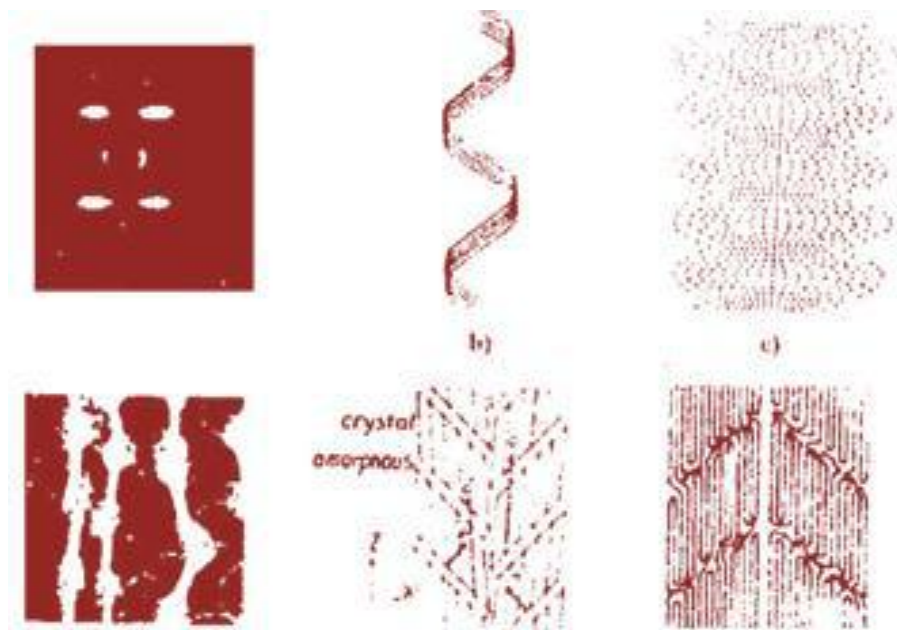
Şəkil 4. Polietilen materialının c oxuna nəzərən iti bucaq altında deformasiya prosesinin rentgenoqrammaları
a) $\varepsilon = 200\%$; b) $\varepsilon = 230\%$, c) $\varepsilon = 260\%$ [9].



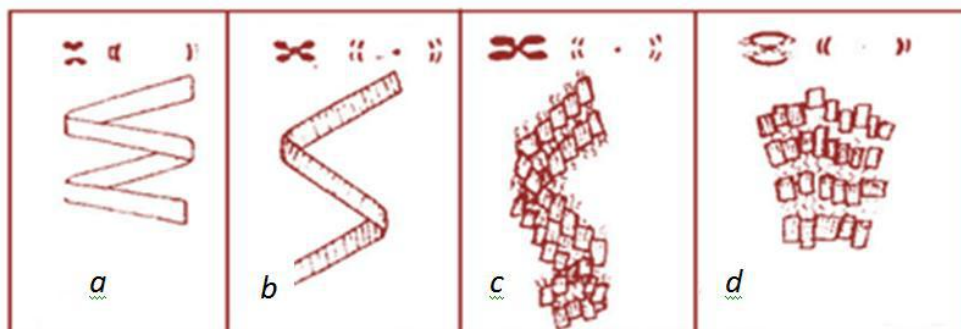
Şəkil 5. Polimer materialların böyük və kiçik bucaqlarda rentgenoqramları [7].



Şəkil 6. Deformasiyaya məruz qalan polimerlərin rentgenoqramları [7].



Şəkil 7. Polimerlərin modelləri [7].



Şəkil 8. Polimer materialın bir ox istiqamətində deformasiya prosesinin struktur təsviri [28].

Qeyd olunur ki, materialların kristallaşma dərəcəsi azaldıqca toplanan yüklərin miqdarı çoxalır. Tədqiqatlarda, materiallarda toplanan yükün materialın hazırlanma temperaturundan, təzyiqindən və digər parametrlərdən asılılıqları öyrənilmişdir. Tədqiqatların yekununda, alınmış nəticələrə əsaslanaraq, materiallarda cəmlənən elektrik yükünün miqdarının materiallarda molekullar toplusunun əmələ gətirdiyi strukturlardan asılılığı qeyd edilmişdir. Bu asılılıqların öyrənilməsi materialların elektrofiziki xassələrini idarə etməyə imkan yaradır.

Yuxarıda qeyd edilənlərdən məlum olur ki, çox mürəkkəb fiziki və spesifik kimyəvi quruluşa malik olan, xarici təsirlərə qarşı yüksək həssaslıq nümayiş etdirən polimer materialların mühüm xassələrinin aşkar edilməsi geniş çərçivədə, müxtəlif aspektlərdə, sistematik şəkildə, kompleks nəzəri-təcrübi tədqiqatların aparılmasını tələb edir.

Qeyd edildiyi kimi müasir elmin digər sahələrindən fərqli olaraq, polimer materialların texniki tətbiqi onların elmi əsaslarının inkişafını, zaman etibarını ilə, xeyli qabaqlayıb. Məhz bu səbəbdən, polimerlərin elmi cəhətlərinin hələ bu gün də çoxsaylı problemləri öz həllini gözləyir. Qeyd etmək lazımdır ki, polimerlərin fiziki strukturlarının dəqiqləşdirilməsində, fiziki-kimyəvi və digər xüsusiyyətlərinin aydınlaşdırılmasında, xarici təsirlər nəticəsində struktur və xassə dəyişmələrinin öyrənilməsində, "struktur-xassə" əlaqələrinin müəyyənləşdirilməsində əldə edilən elmi nəticələrlə ya-

naşı bu sahədə bir sıra problemlərin həlli ədəbiyyatda mübahisəli şəkildə qalmaqdadır.

NƏTİCƏ.

Elektrozolədedici material kimi tətbiq olunan polimer materialların elektrik cəhətdən köhnəmə proseslərinin mexanizmlərinin müəyyənləşdirilməsi, materialların elektrik möhkəmliklərinin yüksəldilməsi, səthlərinin erroziyaya uğraması, səthlərin adgeziya, adsorbsiya, destruktiv emissiya, elektrik yüklərinin səthlərdə cəmlənməsi və s. bu kimi məsələlərin öyrənilməsi günün aktual tədqiqat mövzuları olaraq, mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Yüksək gərginliklər texnikası və elektrotexnika sahəsində izolyasiya materialı kimi geniş tətbiq tapmış polimer-dielektrik materiallar istismar prosesində güclü elektrik sahələrinin və elektrik qazboşalmalarının təsirlərinə məruz qaldığından, bu təsirlər nəticəsində materialların səthində və həcmində reallaşan fiziki-kimyəvi proseslərin və materialların mühüm xüsusiyyətlərinin dəyişməsinin tədqiqi aktual mövzu olaraq, mühüm elmi-praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Beləliklə, ədəbiyyat məlumatlarından məlum olur ki, polimer materialların mühüm elektrofiziki xüsusiyyətləri onların molekullarının əmələ gətirdiyi fiziki strukturdan kəskin olaraq asılıdır. Polimer materialların fiziki strukturu isə onların emal texnologiyasında tətbiq edilən parametrlərlə müəyyənləşir.

- [1] Ç.M. Cuvanlı, A.M. Həşimov, K.B. Qurbanov, Q.M. Kərimov. AMEA, "Məruzələr" LVI cild, №4-6, 2000 s.129-132.
- [2] Q.M. Kərimov. Yüksək vakuum şəraitində, sistemdə elektrik təsirləri zamanı bərk cisimlərin səthində elektron-ion prosesləri fiz.-riyaziyyat elmləri namizədi alimlik dərəcəsi almaq üçün diss. işi 2002, Bakı AMEA Fizika İnstitutu, 151s.
- [3] A.M. Həşimov, Q.M. Kərimov, K.B. Qurbanov. "Xəbərlər" Fizika-Riyaziyyat və texnika elmləri seriyası Fizika və Astronomiya cild XXII, №2, 2002, s.46-49.
- [4] A.M. Həşimov, L.Ç. Süleymanova, K.B. Qurbanov, G.Ə. Ağayeva. Fizika, cild XXII, №4, 2016, s.10-12.
- [5] A.M. Həşimov, L.Ç. Süleymanova, K.B. Qurbanov. Fizika, cild XXIII, №1, 2017, sektion: Az, s.13-15.
- [6] A.M. Həşimov, L.Ç. Süleymanova, K.B. Qurbanov. Energetikanın problemləri, №1, 2018, s.6-10.
- [7] M.K. Керимов, Б.А. Сулейманов, Ч.Б. Гезалов. ЖТФ, 1984, т.54. №7, с.1407-1409.
- [8] Н. Султанов. Влияние переориентации упругого растяжения на надмолекулярную организацию ориентированных кристаллизующихся полимеров. Дисс.на соиск.уч.степени кандидата физ.-мат. наук, Душанбе, 1971, 137 с.
- [9] А.М. Маггеррамов, М.М. Кулиев, Р.С. Исмаилова, Е.Г. Гаджиева. Влияние гамма-облу-

чения на электрофизические свойства композитов полиэтилена с включениями CdS/ZnS/ Тезисы докл. междунар. конф. «Ядерная радиационная физика», Алматы, 2013, 26-27 с.

[10] *С.А. Патлажан, R. Hizout, Y. Remond.* Деформационное поведение полиэтилена высокой плотности ниже предела текучести: влияние скорости разгрузки, Высокомолек. Соединения, сер. А и Б, 2008, №5, с. 789-797.

L.Ch. Suleymanova

THE ANALYSIS OF THE PROCESSES REALIZING ON THE SURFACE AND IN THE VOLUME OF POLYMER MATERIALS SUBJECTED TO INFLUENCE OF ELECTRIC GAS DISCHARGES

The analysis of the processes taking place on the surface and in the volume of polymer materials subjected to different types of external influences is carried out. It is revealed that electrophysical and mechanical properties of amorphous-crystalline polymer materials are mainly defined by their permolecular structure.

Л.Ч. Сулейманова

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ

В работе проведен анализ процессов, происходящих на поверхности и в объеме полимерных материалов, подвергнутых различным видам внешних воздействий. Выявлено, что электрофизические и механические свойства аморфно-кристаллических полимерных материалов во многом определяются их надмолекулярной структурой.

Qəbul olunma tarixi: 17.07.2019