

양이온성 PAM과 양성전분에 의한 GCC의 선응집과 이들의 투입량과 전단속도가 선응집체의 크기에 미치는 영향

이경호 · 이학래[†]

(2006년 9월 19일 접수: 2006년 11월 15일 채택)

Preflocculation of GCC with Cationic PAM and Cationic Starch and the Influence of Their Dosage and Shear Rate on Prefloc Size

Kyong Ho Lee and Hak Lae Lee[†]

(Received September 19, 2006: Accepted November 15, 2006)

ABSTRACT

Increasing the filler content of sheet provides an opportunity for saving production cost through fiber replacement with relatively low-priced filler. But increasing the filler content tends to decrease the strength of paper and filler retention. To overcome these problems, preflocculation technology of fillers has been suggested. To evaluate the effect cationic polymers on the size and size distribution of preflocculated GCC and their shear stability, cationic PAM and cationic starch were used. Results showed that cationic PAM formed large prefloc at low dosage. It was required to add 15 times as high as cationic starch to cationic PAM to obtain the same size prefloc. But preflocs formed with cationic starch was superior in shear stability to those formed with cationic PAM. With the increase of shear rate the size of preflocs decreased. Greater amount of small preflocs or unflocculated fillers was observed when the dosage of polymers was low and this ended up low ash retention in handsheets.

Keywords : *filler, preflocculation, C-PAM, C-starch, size distribution, retention*

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경제료과학전공(Program in Environmental Materials Science, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921, South Korea)

† 주저자 (Corresponding author) E-mail: lhakl@snu.ac.kr

1. 서 론

국내 제지산업은 주원료인 펄프를 대부분 수입에 의존하고 있기 때문에 원료 수급에 있어 매우 불안정한 요소를 가지고 있다. 국내 펄프 산업의 생산 규모는 국내 제지산업의 섬유원료를 충족시키기 위해 턱없이 부족할 뿐 아니라 여기에 소요되는 목재 칩의 대부분을 해외에 의존하고 있다는 사실은 국내 제지산업의 원료 기반이 지극히 해외 의존적이라는 것을 의미한다. 통계자료에 의하면 국내 제지 산업은 현재 원료 사용량의 82%를 해외에서 수입, 사용하고 있으며 나머지 18%만을 국내에서 생산, 공급하고 있다.

근래에 들어 세계 각국의 환경 및 자원보호에 대한 관심이 고조됨으로 인해서 펄프의 공급량이 저하될 수 있을 것으로 예상된다. 이러한 현실에 비추어 대부분의 천연펄프를 수입에 의존하고 있는 국내 제지산업은 펄프원료 절감을 위한 다양한 방안을 모색해야 할 것이다.

특히 최근 들어 소비자들의 고품질 인쇄물에 대한 요구가 급속히 증대되면서 고급 인쇄용지의 수요는 꾸준히 늘어나는 추세이다. 또한 이들 고급 인쇄용지나 아트지는 국내 지류 수출량 가운데 가장 중요한 부분을 차지하고 있으므로 이들의 기본 원료가 되는 천연펄프의 절감을 위한 기술이 더욱 시급히 요청되고 있다. 또한 펄프 원료의 대부분을 수입에 의존하는 국산 인쇄용지가 국제 시장에서의 수출 경쟁력을 갖기 위해서는 원가절감을 위한 획기적인 노력이 절실히 필요하며, 이는 수입에 의존하고 있는 펄프 섬유를 저렴한 비섬유계 물질로 대체하는 것으로부터 모색될 수 있을 것이다.

값비싼 펄프 섬유 대신 상대적으로 값싼 충전물의 함량이 증가하게 되면 종이의 원가를 절감할 수 있고, 인쇄적성 및 종이의 광학적인 성질들을 개선시킬 수 있다. 이처럼 충전물이 가지고 있는 많은 장점 때문에 제지산업에서는 충전물의 사용량을 증가시키기 위해 많은 노력을 경주해 왔다. 그러나 충전물의 함량이 증가하면 종이의 인장강도나 파열강도 등 제반 강도적 성질이 저하된다.¹²⁾ 또한 스티프니스의 저하로 인쇄 시 급지 불량이나, 지분발생으로 인한 인쇄 공정상의 문제 등을 유발할 수 있다.

또 단순한 충전물의 투입량 증대를 통해 회분 함량의 증가를 꾀할 경우 탈수성 및 보류도 저하와 같은 문제가 야기될 수 있으며 특히 보류도가 낮은 경우에는 일반적으로 장망초지기에서 두께 방향으로 회분분포가 불균일해져서 이로 인한 양면성이 크게 나타날 수 있다.

고충전과 관련해서 종이의 강도 저하 현상을 극복하고 초기 공정상의 탈수성이 악화되는 것을 방지하기 위한 방안으로 충전물 선응집 기술이 소개된 바 있다. 충전물 선응집 기술은 고분자 물질을 이용하여 충전물을 응집시켜 적절한 크기의 응집체를 형성시킨 후 헤드박스 가까운 위치에서 지료에 투입하는 기술을 의미한다. 이 기술을 적용하면 종이의 충전물 보류도가 증가하여 회분 함량이 증가하고 종이의 지합과 강도, 그리고 백색도 및 불투명도가 향상되며, 충전물 함량이 많아지면서 발생하는 사이즈도 저하문제도 개선시킬 수 있다.³⁾

Mabee⁴⁾는 충전물 선응집 기술에 있어서 교반속도를 조절하면 충전물 응집체의 크기와 전하를 조절할 수 있다고 하였다. 충전물 선응집 기술에서 선응집체의 투입 위치 또한 중요한 요소이다. Gerischer와 Murray⁵⁾는 현장 실험을 통해 양성전분과 구아검을 사용하여 클레이를 코플록시켜 지료에 투입한 결과 종이의 강도저하 없이 충전물의 함량을 높일 수 있었다고 하였다.

하지만 이러한 충전물 선응집 기술이 성공하기 위해서는 충전물 응집체의 크기를 적절히 조절할 수 있는 고분자의 선택, 투입 위치의 선정, 전단력에 대한 선응집체의 안정성 평가, 탈수성 및 물성 개선 효과 평가 및 피드백을 통한 시스템 개선 등 수많은 연구과제가 산적해 있다.

이 가운데 충전물 선응집에 사용되는 각 고분자의 효능을 평가하고 개선방향을 모색하는 것은 가장 기본적인 과제라 할 수 있다. 이와 더불어 투입된 지료가 습지필을 형성하기까지는 많은 전단력에 노출되므로 선응집체의 전단력에 대한 안정성을 검토하는 것은 충전물 선응집 기술의 적용있어 무엇보다 중요한 인자가 될 수 있다. Goto와 Pelton은⁶⁾ 분자구조가 다른 두 고분자로 충전물 응집체를 만든 후 응집체의 전단력에 대한 강도와 민감도를 평가하고 상대적으로 전단력에 강한 응집체가 더 좋

은 DDJ retention을 나타내며, 전단력에 의해 파괴된 후 재응집된 응집체는 재응집 전의 응집체 강도와는 상관없이 매우 약하다고 보고하였다.

본 연구에서는 충전물 선응집의 실제적 활용 가능성을 평가하기 위한 방안의 일환으로 양이온성 PAM과 양이온성 전분에 의한 충전물 선응집체의 크기 및 안정성을 평가하고자 하였다. 또 선응집에 따른 보류도 개선 효과를 분석함으로써 제지공정에서 얻을 수 있는 실질적인 효과를 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 펄프 및 충전물

공시펄프로는 활엽수 BKP (Bleached Kraft Pulp)를 사용하였으며 특성은 Table 1과 같다. 충전물로는 중질탄산칼슘 (GCC, Hydrocarb 75F, Korea Omya Co.)을 사용하였으며 특성은 Table 2와 같다.

Table 1. Properties of hardwood bleached kraft pulp

Ash content (%)	ISO brightness (%)	Initial freeness (mL CSF)
0.05	86.0	670

Table 2. Properties of ground calcium carbonate

Mean size (μm)	ISO brightness (%)	Zeta-potential (mV)
1.545	96.3	-17.6

2.1.2 충전물 선응집제

충전물을 선응집시키기 위한 고분자로는 선형의

합성고분자인 양이온성 PAM (C-PAM)과 분자상의 천연고분자인 양이온성 전분 (C-starch)을 사용하였다. 각 고분자의 특성은 다음 Table 3과 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료 조성

활엽수 BKP를 실험실용 Valley beater를 이용하여 TAPPI Test Methods T 200 sp-96에 의거하여 여수도 450 ± 10 mL CSF가 되도록 고해하였고 최종 농도를 0.5%로 하여 수초지 제작에 사용하였다.

2.2.2 충전물 준비

고형분 59.4%의 중질탄산칼슘을 baffle이 있는 DDJ에서 1200 rpm 으로 6시간 이상 교반 후 20%로 희석하여 사용하였다. 중질탄산칼슘의 입도는 Malvern Instrument 사의 Mastersizer 2000을 이용하여 측정하였고 zeta-potential은 Zeta-meter 3.0+를 이용하여 측정하였다.

2.2.3 충전물 선응집제 준비

C-PAM은 15% 농도의 emulsion 상태로 공급 받아 중류수를 사용하여 0.05%로 희석한 뒤 4시간 이상 교반 후 사용하였다.

분말 상태로 공급받은 C-starch는 중류수를 사용하여 1%로 만든 후 95°C에서 30분간 교반하면서 호화시킨 후 상온으로 냉각시켜 사용하였다. 두 고분자의 점도는 0.5%에서 Brookfield 점도계를 이용하여 25°C, 60 rpm의 저전단 조건에서 측정하였고, charge density는 Mütek사의 입자전하측정기인 PCD 03-pH를 이용하였다. 측정 시에는 시료를 0.01%로 희석한 후 20 mL를 취하고 PES-Na와 poly-DADMAC을 이용하여 역적정을 실시하였다.

2.2.4 Filler mixing cell 제작

Table 3. Properties of cationic polymer

	Viscosity (cPs at 0.5%, 25°C)	Charge density (meq/g)
C-PAM	137.5	1.37
C-starch	280.0	0.32

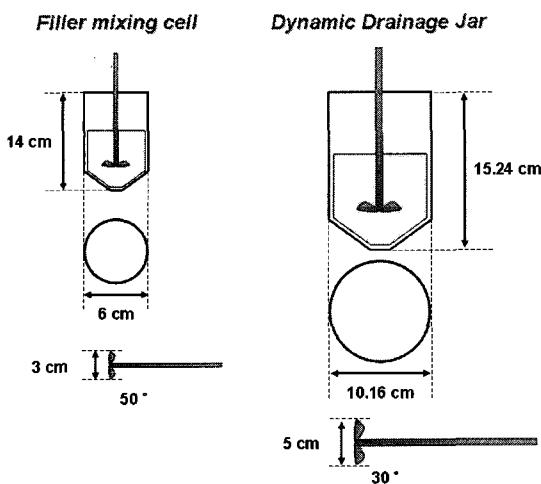


Fig. 1. Schematics of the filler mixing cell and DDJ.

보통 충전물 선응집은 고농도에서 이루어지기 때문에 기존의 DDJ를 사용하면 충전물의 사용량이 많아지고 이로 인한 고분자의 투입량도 많아진다. 따라서 다음 Fig. 1과 같이 DDJ를 축소시킨 형태의 filler mixing cell을 제작하였다. 200 mL의 충전물이 교반되고 있는 filler mixing cell에 고분자가 투입될 때 최종 충전물의 농도는 20%가 되게 하였다.

2.2.5 충전물 선응집체의 크기와 분포 평가

충전물 선응집체의 크기와 분포를 평가하기 위해 20%의 충전물을 filler mixing cell에 넣고 전건 충전물 대비 C-PAM의 경우 0.02%, 0.04%, 0.06%, C-starch의 경우 0.8%를 투입하여 선응집체를 형성시킨 후 선응집체의 크기와 분포를 평가하였다. 이때 filler mixing cell의 교반속도는 1000, 2000, 3000 rpm으로 변화시켰다. 충전물이 교반되고 있는 상태에서 응집제를 투여하고 30초 후 10 mL를 취해 0.5%로 흐석한 뒤 곧바로 Malvern Instrument 사의 Mastersizer 2000을 이용하여 그 크기와 분포를 측정하였다.

2.2.6 충전물 선응집체의 전단력에 대한 안정성평가

3.2.5절의 실험방법에서 고분자 투입량이 같을 때 교반속도 변화에 따른 선응집체의 크기와 분포

를 분석하여 충전물 선응집체의 전단력에 대한 안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 충전물 선응집체의 크기와 분포 평가

충전물 선응집체는 고분자의 투입량과 교반속도에 따라 다양한 크기와 분포를 갖는다.³⁾ Fig. 2는 고분자를 투입하지 않은 충전물의 입도분포를 나타낸 것이다. 고분자가 투입되면 Figs. 3-6에서 보는 바와 같이 선응집체의 크기가 크게 증가하였다. Figs. 3-5은 C-PAM을 0.02%에서 0.06%로 투입한 결과이다. 투입량이 0.02%이고 교반속도가 1000 rpm (1k)인 경우 고분자에 의해 응집되지 못한 1 μm 정도 크기의 충전물이 상당히 존재하였지만, 투입량이 0.06%이고 교반속도가 3000 rpm (3k)인 경우 대부분의 충전물이 고분자에 의해 응집체를 형성하였다.

고분자 투입량이 동일한 경우에는 교반속도가 1000 μm에서 3000 rpm으로 증가함에 따라 입도가 작은 응집체의 비율이 증가하였다. 이는 교반속도 즉 전단력이 증가하면 선응집체의 크기가 작아짐을 보여준다.

C-starch의 경우는 C-PAM에 비해 15배에 가

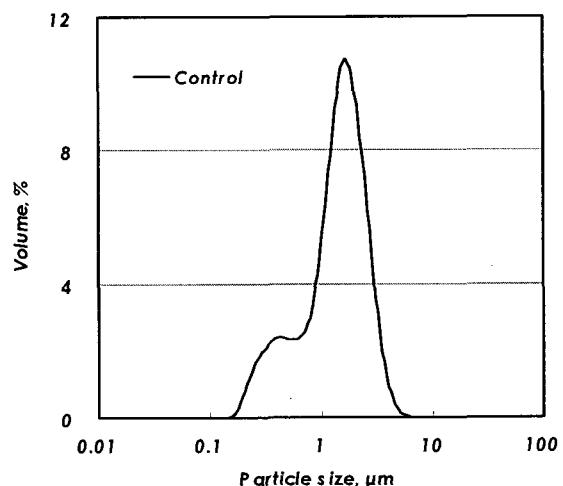


Fig. 2. The size distribution of GCC.

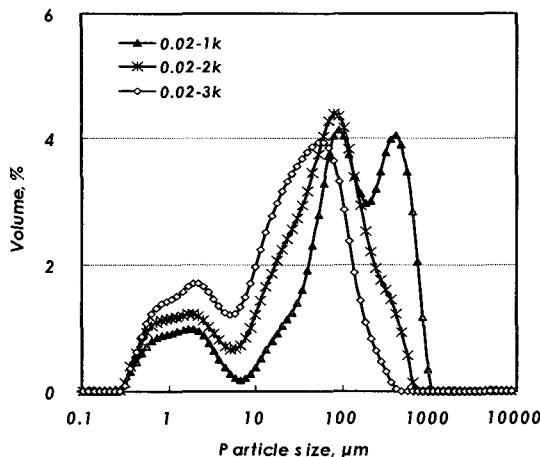


Fig. 3. The size distribution of prefloc at C-PAM 0.02%

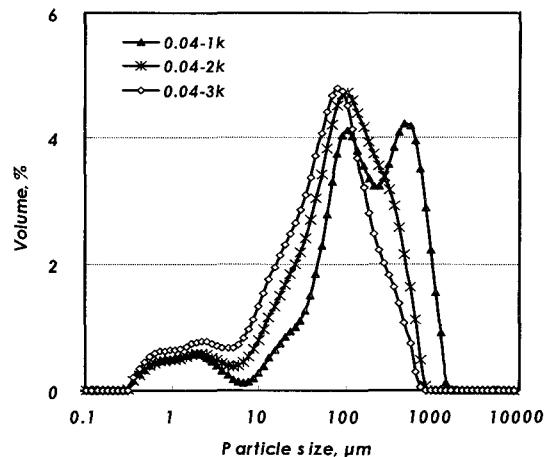


Fig. 4. The size distribution of prefloc at C-PAM 0.04%

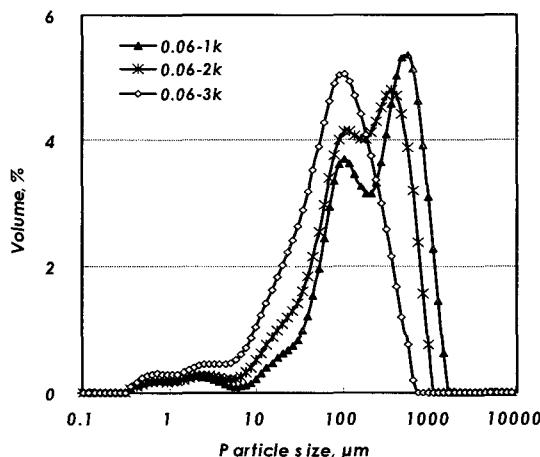


Fig. 5. The size distribution of prefloc at C-PAM 0.06%

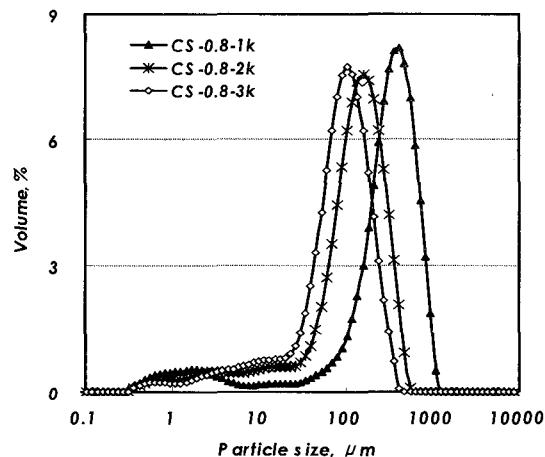


Fig. 6. The size distribution of prefloc at C-starch 0.8%

Table 4. The mean size and standard deviation of prefloc

	Polymer dosage	1000 rpm	2000 rpm	3000 rpm
C-PAM	Mean size (μm)	114	52	25
0.02%	St. Dev.	277	133	67
C-PAM	Mean size (μm)	170	95	62
0.04%	St. Dev.	393	199	144
C-PAM	Mean size (μm)	266	166	84
0.06%	St. Dev.	462	306	159
C-starch	Mean size (μm)	345	141	96
0.8%	STDEV	410	179	124

까운 다량의 투입량을 통해서 C-PAM과 비슷한 크기분포를 나타내는 선응집체를 얻을 수 있었다. Fig. 6은 C-starch를 0.8% 투입했을 때 교반속도에 따른 선응집체 크기분포를 나타낸 것이다. 교반속도가 1000 rpm에서 2000 rpm으로 증가할 때 선응집체의 크기는 큰 폭으로 감소하였고, 2000 rpm에서 3000 rpm으로 증가한 경우는 전 단계의 rpm 변화 비해 작은 폭으로 크기가 감소하였다.

Table 4는 고분자의 투입량과 교반속도에 따른 선응집체의 평균크기와 표준편차를 나타낸 것이다.

Table 4에서 St. Dev. 값은 Figs. 2-6에서 선응집체의 표준편차를 나타낸 것이다. 이 곡선들은 이산 확률분포를 따르기 때문에 다음 식을 통해 각 곡선들의 표준편차 값을 구하였다.

$$m = E(X) = \sum_{i=1}^n x_i p_i \quad x_i : \text{The size of prefloc}$$

$$p_i : \text{Volume percent}$$

$$V(X) = \sum_{i=1}^n (x_i - m)^2 p_i \quad m = E(X) : \text{Mean size}$$

$$V(X) : \text{Variance}$$

$$\sigma(X) = \sqrt{V(X)} \quad \sigma(X) : \text{Standard deviation}$$

여기서 표준편차 값은 충전물 선응집체의 입자 분포를 나타낸다고 할 수 있다. 즉 표준편차 값이 크다는 것은 선응집체의 입도분포가 넓다는 것을 의미한다. 따라서 Table 4의 표준편차 값을 비교해 보면 고분자의 투입량이 증가할수록 선응집체의 입

도분포는 증가하였고, 같은 고분자 투입량에서 교반속도가 증가함에 따라 입도분포는 감소하였다. 고분자 투입량이 증가하면 선응집체의 크기가 전반적으로 증가하여 응집체를 형성하지 못한 충전물과 선응집체와의 크기 차이로 인해 표준편차 값은 커지게 된다. 교반속도가 증가하면 투입된 고분자의 혼합이 균일해져 충전물이 더 균일한 크기로 응집될 수 있고, 크기가 큰 선응집체는 높아진 전단력에 파괴되어 그 크기가 감소하므로 입도분포가 균일해지는 것으로 판단된다.

C-PAM 0.06%와 C-starch 0.8%를 투입한 경우를 비교해보면 교반상태가 양호한 2000 rpm 이상에서 C-starch의 표준편차 값이 C-PAM보다 작았다. 즉 C-starch가 더 균일한 선응집체를 형성했다는 것으로 이는 Fig. 7의 현미경 사진에서 보듯이 C-starch는 분지상의 구조를 가지고 있어 C-PAM처럼 긴 응집체를 형성하지 못하고 또한 C-starch의 투입량이 15배나 되기 때문에 C-PAM보다 더 균일한 응집체를 나타낸 것으로 생각된다.

3.2 충전물 선응집체의 전단력에 대한 안정성 평가

교반되고 있는 충전물이 고분자가 투입되어 응집체를 형성할 때 교반속도의 변화에 따른 응집체의 크기와 분포를 분석하여 충전물 선응집체의 전

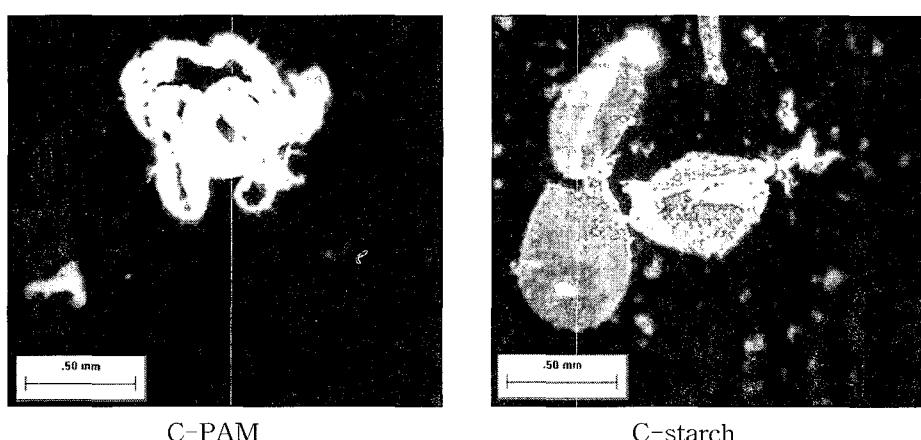


Fig. 7. Microscopic photographs of preflocs.

Table 5. The reduction of mean size and standard deviation of prefloc as a function of agitation speed

Polymer dosage		2000 rpm	3000 rpm	Reduction(%)
C-PAM 0.06%	Mean size (μm)	166	84	49.4
	St. Dev.	306	159	48.0
C-starch 0.8%	Mean size (μm)	141	96	31.9
	St. Dev.	179	124	30.7

단력에 대한 안정성을 평가하였다. Table 4에서 보듯이 C-PAM 0.06%와 C-starch 0.8% 투입했을 때 비교적 비슷한 크기의 응집체가 형성되었기 때문에 이 조건의 전단에 대한 안정성을 평가하였다. Table 5는 전단력 변화에 따른 응집체의 크기 변화를 나타낸 것이다. 교반상태가 양호한 2000 rpm에서 3000 rpm으로 증가했을 때 응집체의 크기와 분포 변화를 보면 C-PAM의 경우 49.4%, C-starch의 경우는 31.9%의 크기 감소율을 보였고 표준편차는 C-PAM의 경우 48.0%, C-starch는 30.7%의 감소율을 보였다. 즉 C-starch가 C-PAM보다 전단력에 대한 충전물의 입도 변화가 적었다. 이로부터 분자상의 C-starch가 선형의 C-PAM보다 전단력에 대한 안정성이 우수한 것으로 밝혀졌다.

3.3 충전물 선응집 적용에 따른 종이의 물성 평가

3.3.1 충전물 보류도

종이의 회분량을 측정하여 충전물 투입량에 따

른 충전물 보류도를 평가하였다. C-PAM의 경우 Figs. 8-10에서 보듯이 충전물 선응집 기술을 적용하면 모든 투입량에서 기존의 방식 (CV)에 비해 매우 높은 보류도를 나타냈다. 본 실험에서는 선응집체를 보류시키기 위해 어떠한 보류제도 첨가하지 않았지만 충전물 선응집 기술을 적용하면 충전물의 입도가 커져 보류도가 증가하게 되기 때문에 제지 공정에서 충전물을 위한 보류제 사용량을 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

C-PAM의 투입량이 0.02, 0.04%일 때 교반속도에 따른 보류도를 살펴보면 Figs. 8-9에서 1000 rpm보다 더 작은 평균입도의 선응집체를 형성했던 2000 rpm 조건이 조금 높은 보류도를 나타냈다. 선응집체의 평균 입도는 감소하였지만 오히려 보류도는 증가하였다. 상대적으로 큰 표준편차 값에서도 알 수 있듯이 교반속도가 1000 rpm일 때는 전단력이 비교적 약하여 입도가 매우 큰 선응집체도 생기지만 이와 반대로 고분자와 결합하지 못한 매우 작은 충전물들도 많이 생성된다. 단순히 크기에 따라

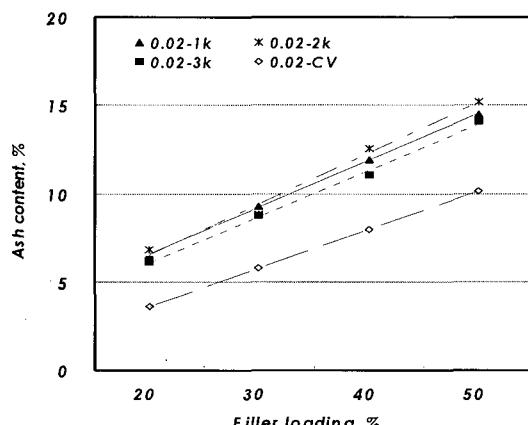


Fig. 8. Ash content in a sheet as a function of filler loading at C-PAM 0.02%

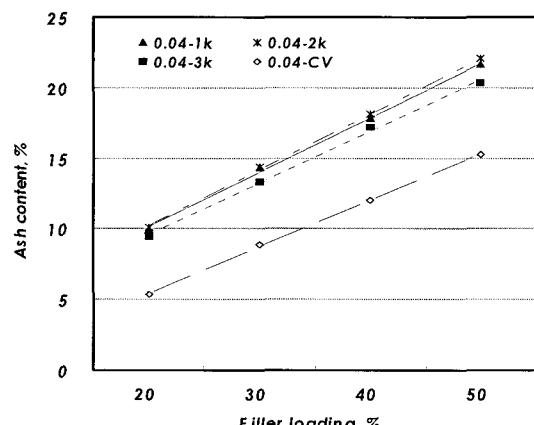


Fig. 9. Ash content in a sheet as a function of filler loading at C-PAM 0.04%

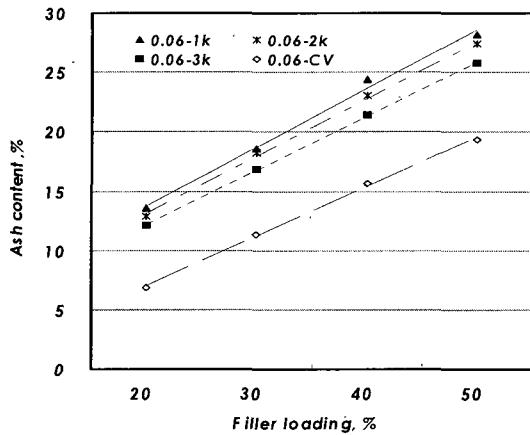


Fig. 10. Ash content in a sheet as a function of filler loading at C-PAM 0.06%

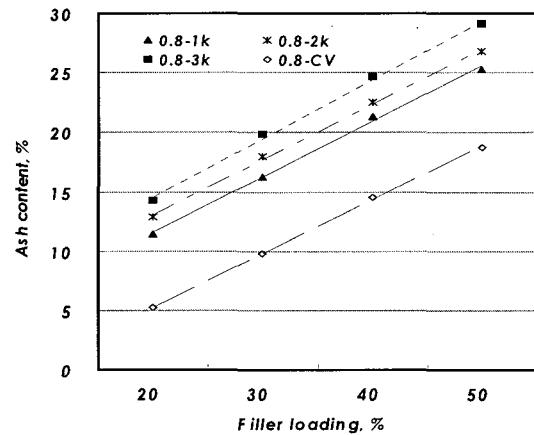


Fig. 11. Ash content in a sheet as a function of filler loading at C-starch 0.8%

선응집체가 습지필에 보류가 되는 상황에서 고분자와 결합하지 못한 작은 충전물은 습지필에 보류되지 못하게 된다. 따라서 고분자 투입량이 같을 때 선응집체의 평균입도는 더 작지만 분포가 균일하고 일정 크기 이상의 선응집체가 더 많은 선응집 조건에서 더 높은 보류도를 나타낸 것으로 판단된다. 이로부터 보류도는 평균 입도보다는 일정 이상의 크기를 갖는 선응집체가 존재 비율에 따라 영향 받는다고 판단된다.

이러한 현상은 C-starch 경우에 더욱 두드러졌다. Fig. 11을 보면 C-starch 0.8% 투입량에서 교

반속도가 증가할수록 보류도가 증가하였다. Table 4에서 보듯이 교반속도가 증가하면 선응집체의 평균 입도는 작아졌지만 충전물 보류도는 오히려 더 증가하였다. 이처럼 고분자 투입량이 같을 때 충전물 선응집 시 교반상태가 좋지 못하면 응집체의 크기가 매우 불균일해지고 이로 인해 선응집체의 평균 입도와는 상관없이 충전물의 보류도가 더 낮게 나올 수 있다. 그러나 고분자 투입량이 다를 때는 Fig. 12에서 보듯이 교반속도와는 상관없이 충전물의 보류도에서 큰 차이를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 충전물의 선응집이 종이의 물성에 미치는 영향에 대해 연구하기 위해 선응집체의 크기를 적절히 조절할 수 있는 고분자로 C-PAM과 C-starch를 탐색하고, 선응집체의 전단력에 대한 안정성과 수초지의 회분함량을 평가하였다.

C-PAM에 의한 충전물 선응집체는 선형의 형태를 띠고 있었으며 작은 투입량에도 큰 응집체를 형성하였다. 반면 C-starch는 구형에 가까운 형태를 띠고 C-PAM에 비해 15배에 가까운 다량의 투입량을 통해서 C-PAM과 비슷한 응집체의 크기분포를 나타냈다. 교반이 양호한 상태에서는 C-starch를 사용할 때 C-PAM보다 응집체의 크기분포가 균일했으며, 교반속도 변화에 따른 입도변화가 적

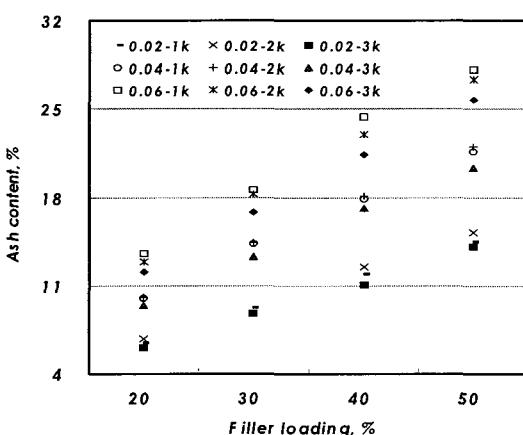


Fig. 12. Ash content in a sheet as a function of filler loading at the different polymer dosage.

어 전단력에 대한 안정성이 C-PAM보다 우수하였다.

충전물 선응집 기술의 적용하면 기존의 방식에 비해 높은 충전물 보류도를 나타냈다. 또한 고분자 투입량이 같을 때 선응집체의 보류도는 평균 입도 보다는 입도 분포의 균일성에 더욱 영향 받았다. 필요한 크기의 선응집체를 얻기 위해서는 고분자 사용량이 증가하더라도 교반시 전단력을 크게 하여 선응집체의 입도 분포를 균일하게 하는 것이 무엇보다 중요하다고 판단된다.

사사

이 연구는 산업자원부 청정기술개발사업과 교육인적자원부의 Brain Korea 21에 의해 지원되었음.

인용문헌

1. Brown, A. J., "Ground calcium carbonate fillers for high ash content, high strength papers", Proceeding of

- 1996 TAPPI papermakers conference, TAPPI PRESS, Atlanta, USA, p.137, (1996).
2. Honig, D. S., Turnbull, R. J. and Wheeler, C., "Retention system for highly filled paper", Proceeding of 1999 TAPPI papermakers conference, TAPPI PRESS, Atlanta, USA, p.1335, (1999).
3. Mabee, S. and Harvey, R., "Filler flocculation technology - increasing sheet filler content without loss in strength or runnability parameters", Proceeding of 2000 TAPPI papermakers conference, TAPPI PRESS, Atlanta, USA, p.797, (2000).
4. Mabee, S. W., "Controlled filler preflocculation - improved formation, strength and machine performance", Proceeding of 2001 TAPPI papermakers conference, TAPPI PRESS, Atlanta, USA, (2001).
5. Gerischer, G., Murray, L. J. and Vanwyk, W. J., "Improved retention of filler clay by means of pre-flocculation and selective dosing", Paperi Ja Puu, 78(1-2): 51-56 (1996).
6. Goto, S. and Pelton, R., "The link between strength and shear sensitivity for filler flocs formed with retention aids", TAPPI J., 82(10): 1-9 (2000).