

폴리우레탄의 반응압출성형에 대한 공학적 해석

윤 건 상* · 현 명 역 · 김 성 철

한국과학기술원 화학공학과, * 선경합섬 연구소

(1986년 3월 27일 접수)

Engineering Analysis of Reactive Extrusion of Polyurethane

Kun Sang Yoon*, Myung Eok Hyun, and Sung Chul Kim

Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

*Research Center of Sun Kyong Fibers Limited, Suwon, Korea

(Received March 27, 1986)

Abstract: A mathematical model was developed to analyze the continuous stepwise polymerization of polyol and diisocyanate to form the thermoplastic polyurethane in a single-screw extruder. The reactants used in this system were MDI, 1, 4-butanediol and poly(caprolactone glycol) (M.W. 832) with equivalent weight ratio of 2:1:1. The reaction kinetics and the viscosity function were obtained through experiments and the balance equations of chemical species, momentum and energy in rectangular coordinates were established for an unwound channel. These equations were solved numerically to calculate the velocity, residence time, conversion, temperature and pressure profiles at various operating conditions. The effect of T_b/T_s ratio, RPM and catalyst concentration were discussed.

序 論

중합을 위한 연속식 반응기의 응용으로서, 최근 압출성형기가 주목을 받아왔다. 지금까지 발표된 반응압출성형에 관한 문헌을 조사해 보면 압출기를 종래의 방식대로 사용할 때와 반응이 있을 때와는 많은 차이가 있음을 보여준다. 또한 회분식 반응기와 비교해도 여러가지 장점을 가지고 있는데, 이러한 장점들은 1) 반응후기에 점도가 증가하여도 반응생성물을 쉽게 이송할 수 있는 점, 2) 반응중 열전달이 용이한 점, 3) 중합, 성형공정을 하나로 단순화 할 수 있는 점, 4) 중합반응열을 활용할 수 있어 에너지가 절약되는 점, 5) 중합과 성형이 동시에 행하여 지기 때문에 반응물이 열에 노출되는 시간이 상대적으로 짧다는점

등이다.

현재 반응압출성형의 공업적 이용¹으로는 Reichhold Chemical의 Polybond acrylic acid modified polyolefin, Celanese Corp.의 Celcon acetal copolymer, Du Pont의 Zytel super-tough nylon 등이 있다. 문헌상으로는 훨씬 이전부터 연구되어, 그에 관한 최초의 문헌으로는 1948년 Dow Chemical에서 출원한 특허를 들 수 있다². 그 후, 1970년 Platzer³가 여러가지 반응기에 대하여 논하면서, 연속식 반응기의 하나로 압출기를 사용하는 것에 대해 언급하였고, Siadat⁴는 연속적인 가황에 의해 아이오노머 탄성체를 만드는데 단축 압출기를 사용하였으며, Gouinlock⁵ 등은 vent식 2축 압출기내에서 축중합반응을 진행시키는 것에 대해 언급하였다. 그러나, 위에서 행하여진

연구는 모두 압출기를 반응기로 사용할 수 있는 가능성만을 제시하였고, 수학적 모델에 의한 해석은 거의 행하여 지지 않았다. 압출기내에서 일어나는 축중합반응에 대한 최초의 모델은 Middleman^{6~9} 등에 의해 세워졌는데, 그들은 채널내에서의 흐름을 플라그흐름이라 가정하였다. 그러나, 플라그흐름이라 가정하였기 때문에 반응이 진행됨에 따라 점도가 상승할 때 스크류 채널을 따라 생기는 압력과 체류시간 등이 미치는 영향을 예측할 수 없었다. 이러한 문제점을 고려하여 1983년 Lindt^{10~12}는 새로운 모델을 제시하였다. 플라그흐름대신 완전히 전개된 뉴턴유체의 흐름으로 가정하고, 점도를 전환율만의 함수로 하여, 스크류와 채널을 등온으로 유지시킬 경우의 채널에서의 여러 현상에 대해 고찰하였다.

본 연구에서는 단축 압출기내에서 열가소성 폴리우레탄을 합성하기 위하여 polyol과 diisocyanate를 연속적으로 축중합시키는 공정을 해석하였다. 이 공정에 사용되는 장치가 Fig. 1에 개략적으로 도시되어 있다.

이와같은 공정을 해석하기 위하여 반응속도식과 점도모델을 구하였는데, 이때 점도식은 Lindt와는 달리 온도와 전환율의 함수로 하여 점도모델을 선정하였다. 물질수지식, 에너지수지식, 모멘텀수지식으로부터 수학적 모델을 세워 압출기내에서의 속도, 온도, 전환율분포의 변화를 컴퓨터 모사를 통하여 조사하였고, 반응압출성형장치를 만들어 축방향으로의 온도를 측정하여 모사치

와 비교하였다.

수학적 모델

압출기내에서 중합이 진행되고 있는 유체의 상태는 물질수지, 모멘텀수지, 에너지수지에 의해 나타내 질 수 있다.

압출기의 스크류 날개는 스크류축에 수직인 평면과 θ 라는 각을 이루고 있다. 그러나, 본 모델에서는 Fig. 2와 같이 채널을 펼친 형태로 가정하여, 채널을 직교좌표로 나타내었다. 이외에 수학적 모델을 설정하는데 사용된 가정들은 다음과 같다.

- a) 채널의 깊이는 얇고, 날개사이의 간격은 넓다. ($H/W \ll 1$)
- b) 압출기내에서 시간에 따른 변화가 없다. (정상 상태)
- c) 밀도, 비열, 열전도도등의 물성치는 상수이다.
- d) 모멘텀수지식에서 중력항과 대류항은 점도항에 비해 작으므로 무시할 수 있다.
- e) 에너지수지식에서 유체의 흐름방향으로의 대류에 의한 열은 흐름방향의 전도열에 비해 크므로, 흐름방향의 열전도항을 무시할 수 있다.
- f) 물질수지식에서 확산에 의한 이동은 무시할 수 있다.
- g) 날개쪽이나 벽쪽으로는 열과 물질의 대류에 의한 이동은 무시할 수 있다.
- h) 반응속도식은 n 차 반응이다.
- i) 반응물질의 점도는 온도와 전환율의 함수이다.
- j) 날개와 벽사이의 틈을 통한 유체의 흐름은 없다.

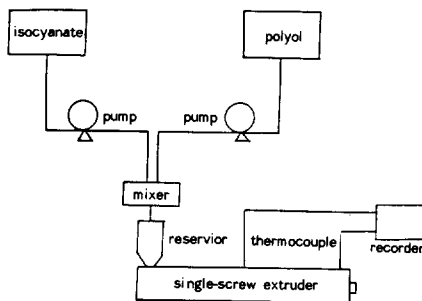


Fig. 1. The schematic diagram of the reactive extrusion of polyurethane.

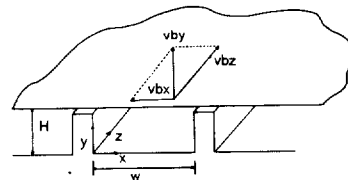


Fig. 2. Geometry of the unwound rectangular channel used in the analysis.

앞서 기술된 가정들에 의해 각 수지식을 간단히 하면 다음과 같다.

Equation of continuity

$$\partial v_x / \partial x + \partial v_z / \partial z = 0 \quad (2-1)$$

Equation of momentum balance

$$\text{x-direction} \\ \partial p / \partial x = \partial / \partial y (\eta \partial v_x / \partial y) \quad (2-2.1)$$

$$\text{z-direction} \\ \partial p / \partial z = \partial / \partial y (\eta \partial v_z / \partial y) \quad (2-2.2)$$

Equation of energy balance

$$\rho C_v v_z \partial T / \partial z = k \partial^2 T / \partial y^2 + \eta [(\partial v_x / \partial y)^2 + (\partial v_z / \partial y)^2] + Q_r \quad (2-3)$$

Equation of mass balance

$$v_z \partial c^* / \partial z = k_n [I]^m \exp(-E/RT) (1 - C^*)^n \quad (2-4)$$

여기서 v_x , v_y , v_z 는 각각 x-, y-, z- 방향의 속도를, P는 압력, η 는 점도를 나타내며, ρ , C_v , k는 밀도, 비열, 열전도도를, Q_r 은 반응에 의해 발생하는 열을 나타낸다. 반응속도식중 k_n 는 빈도 인자, [I]는 촉매농도, E는 활성화 에너지, m은 촉매농도의 반응속도식에 대한 영향을 나타내는 차수, n은 반응차수를 나타낸다.

이때, 모멘텀 수지식을 풀기위해서 다음과 같은 조건이 추가된다.

$$Q_x = \int_0^h v_x(y) dy = 0 \quad (2-5)$$

$$Q_z = \int_0^h v_z(y) dy \quad (2-6)$$

(2-1)에서 (2-6)까지의 각 수지식들의 해를 구함에 있어 에너지 수지식과 물질 수지식은 $v_z \geq 0$ 인 조건에서만 풀어질 수 있다. 그러나, 압출기에서 dp/dz 의 영향으로 v_z 가 음의 값을 갖는 경우가 생기고, 이 경우에는 에너지 수지식과 물질 수지식을 finite-difference method에 의해 구하기 힘들다. 이를 해결하기 위해 v_y 를 무시한다는 가정하에 의해 체류시간(residence time)이란 개념을 도입하였다. 이러한 개념은 McKelvey¹³에 의해 도입되어 Tadmor^{14,15}에 의해 발전되었다. 이러한 체류시간 t_R 은 다음과 같이 나타내어 진다.

$$t_R = L / \bar{v}_\lambda \quad (2-7)$$

$$\bar{v}_\lambda = v_\lambda (1-b) + v_\lambda^* \cdot b \quad (2-8)$$

$$v_\lambda = v_\lambda \cdot \cos \theta + v_z \cdot \sin \theta \quad (2-9)$$

여기서 L은 거리, $\bar{v}_\lambda$ 는 축방향으로의 평균속도, b는 입자가 채널의 윗부분에서 머물 시간의 분율을 나타낸다. 실제로 각 수지식을 풀때는 $\bar{v}_\lambda \cdot dt_R$ $dL(t_R = L / \bar{v}_\lambda$ 를 미분한 식)를 (2-3), (2-4)에 대입하여 구하였다.

기초 실험

사용된 urethane 반응은 발열반응이고 열전도가 낮으므로 단열반응기내에서 온도상승을 측정하는 단열 온도상승방법¹⁶을 사용하여 반응속도식을 구하였고 점도식은 Brookfield 점도계를 사용하여 온도와 전환율의 함수형태로 구하였다.

시료

사용된 시약들은 Table 1에 수록하였다. isocyanate와 polyol과 chain extender의 비는 당량 비로 2:1:1이었다. polyol과 1,4-BD는 실험 전 0.2mmHg의 진공하에서 60°C로 6 시간동안 수분을 제거하였다.

결과

반응속도식 단열반응기에서 반응열과 열용량의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(-\Delta H_r) = \frac{\rho}{C_{AD}} \int_{T_0}^{T_{\max, ad}} C_p(T) dT \quad (3-1)$$

열용량이 온도에 무관한 상수라고 가정하면 반응에 의해 발생하는 열과 전환율과의 관계로부터

Table 1. Materials

	Material	Description
Polyol	poly(caprolactone glycol)	PCP210, OH# = 136 Mw = 832(미국UCC사)
Isocyanate	4,4'-diphenyl methane diisocyanate	Mw = 250
Chain Extender	1,4-butanediol	Mw = 90
Catalyst	dibutyltin dilaurate	T-12

$$C^* = \frac{T_{ad} - T_o}{T_{max, ad} - T_o} \quad (3-2)$$

가 성립한다.

한편 단열조건하에서의 에너지수지식은

$$\rho C_p \frac{dT_{ad}}{dt} = (-\Delta H r_A) \quad (3-3)$$

이고, 반응속도식을 다음과 같이 가정하면

$$r_A = -k_o [I]^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A^n \quad (3-4)$$

(3-3) 식은

$$\frac{dT_{ad}}{dt} = (T_{max, ad} - T_o) C_{A0}^{n-1} k_o [I]^m \exp\left(-\frac{E}{RT_{ad}}\right) \left(1 - \frac{T_{ad} - T_o}{T_{max, ad} - T_o}\right)^n \quad (3-5)$$

이 된다.

이상과 같이 얻어진 (3-5) 식을 4 차 Runge-kutta 방식을 사용하여 적분한 후 Marquadt의 다변수 비선형 회귀방법에 의해 실제 실험데이터와 맞추어 k_o, m, E, n 값들을 구하였다.

다음은 실험결과 얻어진 반응속도식이다.

$$\frac{dc^*}{dt} = 7.59 \times 10^5 [I]^{0.47} \exp(-10008/RT) (1 - C^*)^{1.4} \quad (3-6)$$

Fig. 3은 (3-6) 식과 실험치를 비교한 것이다.

점도식 본 연구에서 폴리우레탄의 점도는 다음과 같이 온도와 전환율만의 함수라 가정하였다.

$$\eta = \eta_o \exp(E_\eta/RT) \frac{1}{(1 - c^*)^a} \quad (3-7)$$

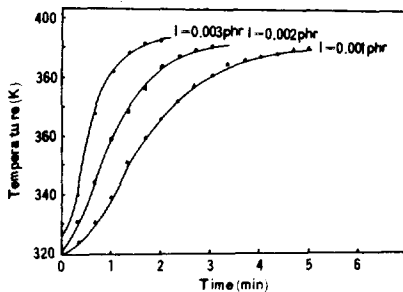


Fig. 3. Comparison of model(full line) and experiment(point) for the reaction kinetics with different catalyst concentration.

폴리우레탄의 경우 반응을 중도에서 멈출 적당한 중합금지제가 없어 isocyanate보다 hydroxyl기를 과잉으로 투입하여 반응이 완료된 후에도 분자량이 일정하도록 하였고 NCO/OH 비 r 을 조절하여 점도를 측정된 후 이에 대응하는 전환율 C^* 를 식 (3-8)에서 구하였다.

$$C^* = \frac{2r}{1-r} \quad (3-8)$$

위의 관계를 이용하여 r 값을 변화시킴으로써 여러가지 C^* 에서의 점도를 구할 수 있다.

실험결과 다음과 같은 점도식을 얻었다.

$$\eta = 1.7 \times 10^{-8} \exp(10892/RT) \frac{1}{(1 - C^*)^{6.603}} \quad (3-9)$$

Fig. 4는 실험에 의해 구해진 값과 (3-9)에 의해 계산된 값과의 비교를 나타낸다.

컴퓨터 모사 결과 및 고찰

각 수치식은 FDM(finite difference method)를 이용하여 컴퓨터에 의해 implicit하게 풀었다. 컴퓨터는 Hewlett-Packard series 3000을 사용하였다. 각 수치식의 해를 구하는 flow diagram은 Fig. 5와 같다.

기초조건 및 기초조건에서의 결과

사용된 폴리우레탄의 물성¹⁷과 모사를 위한 기초조건이 Table 2에 나타나 있다. 압출기는 C.W.

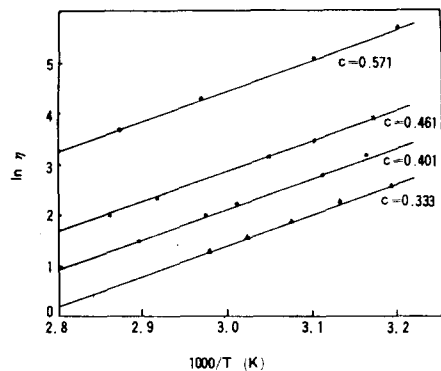


Fig. 4. Comparison of model(full line) and experiment(point) for the viscosity function with different conversion.

Brabender의 3/4" (L/D=20) 압출기를 모델로 하였고, 촉매농도는 0.001phr이었다.

Fig.6은 축방향으로 진행함에 따른 채널의 종방향 속도 V_z 를 나타낸다. 입구에서는 점도가 같다는 가정으로 완전히 전개되었던 속도분포가 축

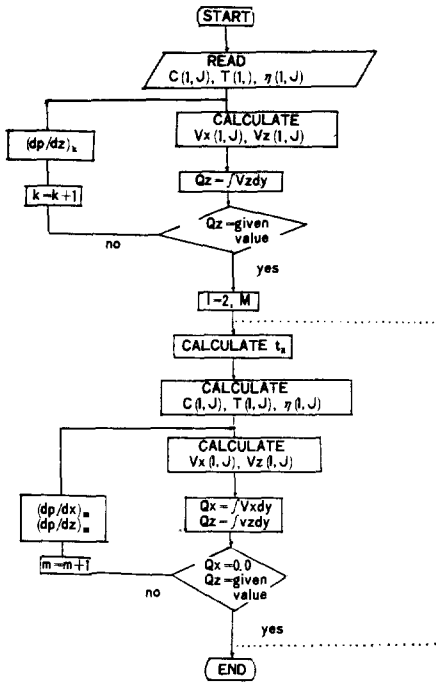


Fig. 5. Flow diagram.

Table 2. Base Conditions for Simulation

Properties of polyurethane	
density	1.0g/cm ³
heat capacity	0.5cal/g·K
thermal conductivity	0.0005cal/cm·sec·K
heat of reaction	43cal/g
Geometry and operating conditions	
screw channel depth	2.5mm
barrel diameter	19mm
screw speed	6revs/min
L/D ratio	20
screw helix angle	17.6degrees
barrel temperature	373K
screw temperature	373K
flow rate	0.14g/sec

방향으로 진행됨에 따라 반응의 결과 점도가 높아져 스크류와 배럴부근에서 정체현상(stagnation)이 일어남을 보여주고 있다. 그리고, 압력이 점차 커짐에 따라 역류의 최대값이 증가함을 알 수 있다. Fig.7은 같은 조건에서의 채널의 횡방향 속도 V_x 를 나타낸다.

Fig.8은 체류시간의 분포를 나타내는데, 앞서의 속도분포에서 보았듯이 반응이 진행되면 스크류와 배럴에서 정체현상이 일어나 축방향속도 v_x 는 스크류와 배럴부근에서 매우 작아지게 된다.

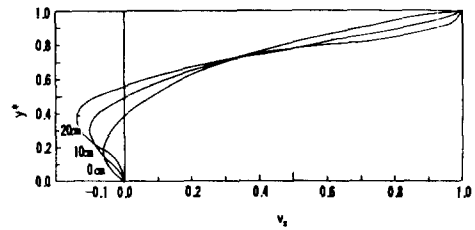


Fig. 6. Down channel velocity profile ($T_b=T_s=373K$, 6rpm, $[I]=0.001$ phr).

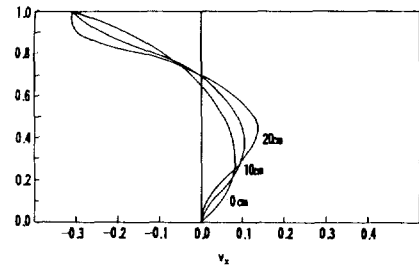


Fig. 7. Cross channel velocity profile ($T_b=T_s=373K$, 6rpm, $[I]=0.001$ phr).

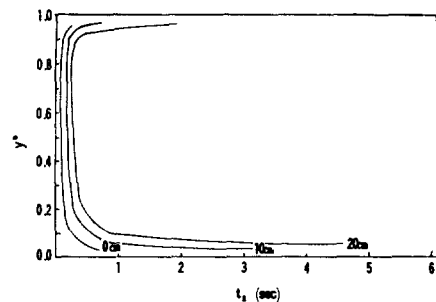


Fig. 8. Residence time distribution ($T_b=T_s=373K$, $[I]=0.001$ phr).

체류시간은 $\bar{u}_x$ 에 반비례하므로 반응이 진행되어도 배럴과 스크류부근에서만 정체현상이 일어나고 그외의 부분에서는 그러한 현상이 없으므로 양 끝에서만 체류시간이 뚜렷이 증가한다.

전환율의 분포는 Fig. 9에 나타나 있는데, 전환율은 온도와 체류시간의 영향을 받는다. 체류시간이 큰 스크류와 배럴 부근에서 전환율이 급격히 높아지며, 전체적인 형태가 체류시간 분포와 비슷함을 알 수 있다. 반응이 계속 진행되면 배럴과 스크류부근에서는 체류시간이 커져, 전환율이 커지고, 그 결과 점도가 높아져 체류시간을 증가시키는 상승효과가 있으나, 그 외의 부분에서는 짧은 체류시간의 결과 전환율이 크게 증가하지 않음을 보여준다.

Fig. 10은 온도분포를 나타낸다. 반응물질은 60℃로 주입되는 반면, T_b 와 T_s 는 각각 100℃이므로 축방향으로 약 3cm 진행할때까지는 반응물질의 온도가 벽면보다 낮은 온도분포를 갖는다. 이것은 스크류와 배럴에서 반응물질로 열전도가 일

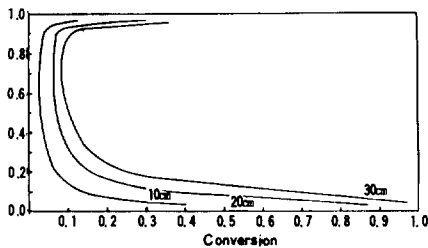


Fig. 9. Conversion profile ($T_b = T_s = 373K$, 6rpm, $[I] = 0.001phr$).

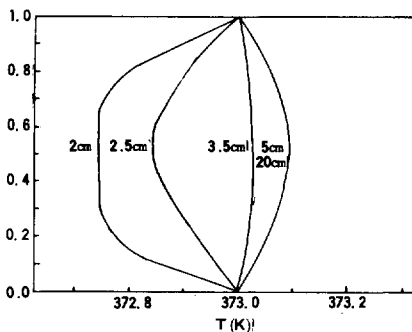


Fig. 10. Temperature profile ($T_b = T_s = 373K$, 6rpm, $[I] = 0.001phr$).

어나기 때문이다. 그러나, 3cm이후로는 반응물질의 온도가 양 벽면보다 높아짐을 알 수 있다. 축방향으로 5cm정도 진행한 이후로는 거의 일정한 온도분포를 갖는다. 점도분포는 전환율분포와 유사한데, 점도는 온도와 전환율의 함수이므로, 온도에 의한 영향은 거의 무시되고, 전환율에 의해서만 결정되는 것이다.

배럴과 스크류온도의 영향 (T_b/T_s)

Fig. 11은 T_b 와 T_s 의 비를 바꾸어 가면서 전환율분포를 살펴본 것이다. 이때 T_s 는 373K이다. T_b/T_s 를 높여가면, 즉 배럴온도를 높여주면, 배럴에서 가까운 부분은 온도의 영향을 많이 받아 전환율이 현격히 증가함을 볼 수 있다. 그 결과, 스크류와 배럴의 전환율 분포가 대칭형을 이루어난다.

RPM의 영향

RPM을 증가시키면 체류시간이 전체적으로 감소하는데 배럴부근에서는 $y^* = 0.9$ 부터 0.95사이에서 급격히 감소하는 반면, 스크류부근에서는 배럴보다 넓은 부분 ($0.05 \leq y^* \leq 0.2$)에서 감소한다. u_x 의 분포에 의해 $y \approx 0.2$ 에 상응하는 y_c 는 $y_c = 0.9$ 정도에서 찾아진다. 따라서 RPM의 변화는 스크류쪽에 더 많은 영향을 미친다 (Fig. 12).

이상에서 본 바와 같이 T_b/T_s 의 증가는 배럴쪽, RPM의 감소는 스크류쪽의 전환율을 증가시킨다. 두 인자의 영향을 도식한 Fig. 13으로부터 T_b/T_s 를 높이고, RPM을 작게하면 전 구간에 걸쳐 전환율이 균일해져 감을 알 수 있다.

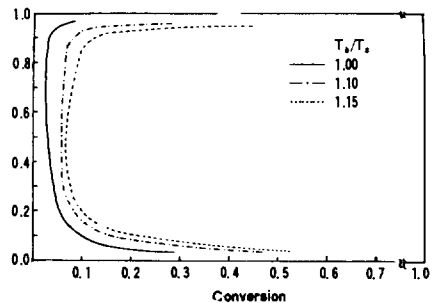


Fig. 11. The effect of T_b/T_s ratio on conversion at 19cm from entrance (18rpm, $[I] = 0.001 phr$).

결론

폴리우레탄의 반응압출성형공정을 해석하기 위하여 컴퓨터모사를 통하여, 압출기내에서의 위치에 따른 속도, 체류시간, 온도, 전환율, 점도분포를 계산하였고, 각 변동인자(T_b/T_s , RPM, $[I]$)들의 영향을 살펴보았다.

사용된 우레탄은 MDI와 poly(caprolactone glycol) (M.W. 830), 1,4-butanediol로부터 얻어졌으며, 촉매로는 T-12가 사용되었다. 이때의 반응속도식과 점도식은 다음과 같다.

반응속도식

$$dc^*/dt = 7.59 \times 10^5 [I]^{0.47} \exp(-10008/RT) (1-C^*)^{1.80}$$

점도식

$$\eta = 1.7 \times 10^{-8} \exp(10892/RT) \left(\frac{1}{1-C^*} \right)^{6.803}$$

컴퓨터 모사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 기초조건에서는 스크류와 배럴부근 ($0 \leq y^* \leq 0.1$, $0.9 \leq y^* \leq 1$)에서 0.9이상의 높은 전환율이 얻어졌으나, 그외의 구간에서는 0.2이하의 낮은 전환율을 보였다.

2) 전환율은 온도, 전환율, 체류시간의 함수인데, 가장 큰 영향을 미치는 인자는 체류시간임을 알 수 있다.

3) T_b/T_s 를 증가시키면 배럴쪽의 전환율이 증가하고, RPM을 감소시키면 전환율과 체류시간의 상승작용에 의해 스크류부근의 전환율이 많이 증가한다.

4) $T_b/T_s = 1.15$, RPM=6인 경우, 높은 배럴 온도와 스크류쪽에서의 긴 체류시간으로 인해, 입구에서 7cm경과했을때 전환율이 균일해감을 알 수 있었다. ($0.1 \leq y^* \leq 0.9$)

5) 촉매농도의 증가는 전 지점에서 반응속도를 높이나, RPM과 유사한 영향을 나타낸다.

6) 전 구간에 걸쳐 균일한 전환율을 얻기 위해서는 T_b/T_s 를 높이고, RPM을 낮추며, 촉매로 반응속도를 증가시켜야 한다.

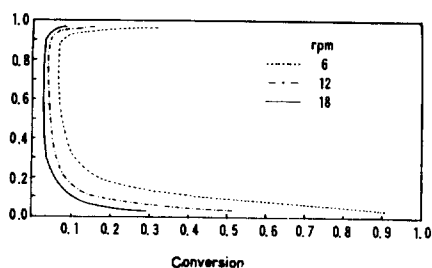


Fig. 12. The effect of rpm on conversion profile at 19cm from entrance ($T_b = T_s = 373K$, $[I] = 0.001\text{phr}$).

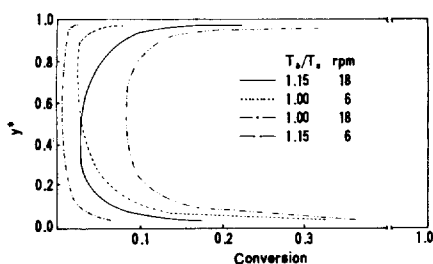


Fig. 13. The effect of T_b/T_s ratio and rpm at 7cm from entrance.

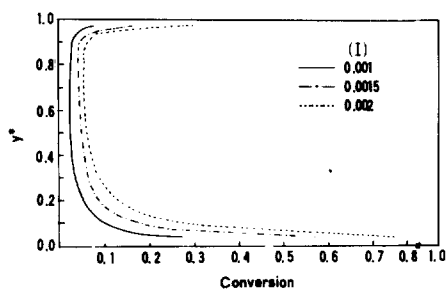


Fig. 14. The effect of $[I]$ on conversion profile at 15cm from entrance ($T_b = T_s = 373K$, 12rpm).

촉매농도의 영향

촉매 농도 $[I]$ 의 증가는 채널 전 구간에 걸쳐 반응속도를 증가시킨다. 체류시간이 비슷한 곳 ($0.2 \leq y^* \leq 0.9$)에서는 촉매농도의 증가와 전환율 증가의 정도가 비슷하나, 체류시간이 긴 스크류와 배럴부근에서는 빠른 속도와 긴 체류시간이 서로 상승작용을 일으켜, 채널의 중심부에서 보다 촉매에 의한 영향이 훨씬 커지게 된다.

참 고 문 헌

1. J. A. Sneller, *Mod. Pla. Int.*, 42, August (1985).
2. Dow Chemical Co., U.S. Patent 2,530,409 (1950).
3. N. Platzter, *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 6 (1970).
4. B. Siadat, R. D. Lundberg, and R. W. Lenz, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 530 (1980).
5. E. V. Gouinlock, H. W. Marciniak, M. H. Shatz, E. J. Quinn, and R. R. Hindersinn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2403 (1970).
6. B. Siadat, M. Malone, and S. Middleman, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 787 (1979).
7. S. Middleman, "Fundamentals of Polymer Processing", McGraw-Hill, New York, 1977.
8. D. Bigg and S. Middleman. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 66 (1974).
9. E. B. Nauman, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 359 (1977).
10. B. Elbirli and J. T. Lindt, "Proceedings of the Second International Conference on Reactive Processing of Polymers", p. 269, 1982.
11. J. T. Lindt, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 424 (1982).
12. J. T. Lindt, *Int. J. Polym. Proc. Eng.*, **1**, 37 (1983).
13. J. M. McKelvey, "Polymer Processing", p. 319, Wiley, New York, 1962.
14. Z. Tadmor and G. Pinto, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 279 (1970).
15. Z. Tadmor and C. G. Gogos, "Principles of Polymer Processing", John Wiley and Sons, 1979.
16. S. D. Lipshitz and C. W. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2089 (1977).
17. J. H. Kim, M. S. Thesis, KAIST (1984).