

論文

전기방사한 폴리에틸렌옥사이드 나노섬유/에폭시 복합재료의
기계적 계면특성박수진^{*,+}, 정효진^{*}, 이재락^{*}**Mechanical Interfacial Properties of Electrospun-based Poly(ethyleneoxide)
Nanofibers/Epoxy Composites**Soo-Jin Park^{*,+}, Hyo-Jin Jeong^{*}, Jae-Rock Lee^{*}**ABSTRACT**

In this work, poly(ethylene oxide) (PEO) nanofibers were fabricated by electrospinning to prepare the nanofibers-reinforced composites. And the PEO powders-impregnated composites were also prepared to compare the mechanical interfacial behaviors of the composites. Morphology and fiber diameter of PEO nanofibers were determined by SEM observation. Mechanical interfacial properties of the composites were investigated in fracture toughness (K_{IC}) and interlaminar shear strength (ILSS) tests. As a result, the fiber diameter was decreased with increasing the applied voltage. And optimum condition for the fiber formation was 15 kV, resulting from increasing of jet instability at high voltage. The PEO-based nanofibers-reinforced epoxy composites showed the improvements of both K_{IC} and ILSS, compared to the composites impregnated with PEO powders. These results indicated that the nanofibers had higher specific surface area and larger aspect ratio than those of the powders, which played an important role in improving the mechanical interfacial properties of the composites.

초 록

본 연구에서는 나노섬유로 강인화된 복합재료를 만들기 위해 전기방사방법을 이용해서 폴리에틸렌옥사이드 (PEO) 나노섬유를 제조하였고, 제조된 복합재료와의 기계적 계면특성을 비교 하기 위해 PEO 입자로 강인화된 복합재료를 제조하였다. PEO 나노섬유의 파이버 직경과 모폴로지는 주사전자현미경을 통해 관찰하였고, 복합재료의 기계적 계면특성은 파괴인성 (K_{IC})과 층간 전단 강도실험 (ILSS)을 통하여 알아보았다. 실험결과, 인가전압이 증가될수록 파이버의 직경은 감소하였고, 고전압에서 제트 불안정성의 증가로 인해서 최적의 섬유구조는 15 kV에서 얻을 수 있었다. PEO 나노섬유로 강인화된 에폭시 복합재료는 파괴인성인자 값인 K_{IC} 와 ILSS가 PEO 입자로 강인화된 복합재료보다 향상된 값을 나타내었다. 이는 나노섬유가 입자에 비해 높은 비표면적과 aspect ratio를 가짐에 따라 복합재료의 기계적 계면특성을 향상시키는데 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

Key Words: 나노섬유(nanofibers), 전기방사(electrospinning), 복합재료(composites), 기계적 계면특성(mechanical interfacial properties)

*+ 한국화학연구원 화학소재연구부, 교신저자(E-mail:psjin@kriect.re.kr)

* 한국화학연구원 화학소재연구부

1. 서론

고분자 섬유는 직물에서부터 복합재료의 강인화제 등 광범위한 분야에 사용되고 있다. 일반적으로 고분자 섬유를 제조하는 방법에는 용융된 고분자나 고분자 용액을 압출기를 사용하여 기계적인 힘에 의해 섬유를 제조하는 용융방사, 건식방사, 습식방사와 같은 방법이 있는데[1,2], 이러한 방법으로 제조할 경우 수 마이크로미터의 직경의 섬유를 얻을 수 있다. 이렇게 제조된 섬유들은 semi-IPN (semi interpenetrating polymer network) 형태로 섬유 강화 복합재료 분야에서 대표적인 강화제로 사용되어져 왔다[3].

일반적으로 열경화성 수지의 개질을 위하여 고무상 또는 고성능 열가소성 수지가 사용되어 왔으나, 최근에는 IPN (interpenetration polymer network)을 이용하여 열경화성 수지와 열가소성 고분자 사이의 화학적 결합 없이 물리적 결합에 의한 고분자 블렌드의 기술이 많이 시도되어지고 있다[4,5]. IPN은 고분자 블렌드의 새로운 종류의 하나로서, 열가소성 고분자의 적은 함량과 함께 에폭시 수지의 효율적인 개질을 위한 우수한 기술 중 하나이다[6,7]. 이러한 IPN은 크게 semi-IPN과 full-IPN으로 나뉘며, semi-IPN은 하나의 가교된 고분자와 선상을 나타내는 고분자와의 결합된 형태를 나타내며, full-IPN은 두 가지 또는 그 이상의 가교된 고분자 간의 결합된 형태를 나타낸다[8,9].

이러한 IPN 중 semi-IPN은 보통 가교된 수용성 고분자로부터 형성되어지며, semi-IPN과 함께 개질된 열경화성 복합재료는 매우 향상된 파괴 강성 및 미세균열 저항성을 보이고, 강성 메커니즘은 semi-IPN의 형태학에 크게 의존한다고 알려져 있다[10,11].

섬유 강화 복합재료에 있어서 섬유 강화의 효과는 섬유의 강도, 길이, 배향 등의 물리적 요인도 있지만, 섬유와 수지간의 계면 (interface) 성질이 매우 중요한 요인으로 작용하고 있다. 이러한 이유로 섬유 강화 복합재료의 기계적 물성은 강화제와 매트릭스 각각의 물성보다 그 사이의 계면 결합력이 복합재료

의 기계적 물성에 크게 영향을 주는 것으로 보고되고 있다 [12-15]. 이는 강화제나 매트릭스 각각의 경우, 내부는 강한 화학적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘은 계면의 약한 물리적 결합에 의존되는 것으로 판단되어지기 때문이다[16]. 이러한 계면의 중요성 때문에 계면의 결합력을 향상시키기 위해 여러가지 방법이 시행되고 있는데 섬유 강화제를 표면처리하는 방법이 있고[14,15], 강화제와 매트릭스 간의 접촉면적을 넓히는 방법[17]이 있다.

일반적으로 나노섬유는 이전의 섬유강화제들, 즉, 마이크로 스케일의 섬유 강화제들보다 비표면적이 100배는 커서 계면에서 상호작용이 아주 크기 때문에 기존의 섬유 강화 복합재료에 비해 거시적 물성에 미치는 영향은 클것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 에폭시 수지를 전기방사방법으로 제조된 PEO 나노섬유로 강인화시킨 후 나노섬유가 매트릭스와 계면에서 미치는 영향을 알아보기 위하여 매트릭스 자체와 PEO 입자로 강인화된 매트릭스와 비교하여 기계적 계면특성에 대해 알아보았다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 실험에서 나노섬유의 원료로는 Aldrich사에서 구입한 분자량 200,000인 poly(ethylene oxide) (PEO)를 사용하였으며, 증류수를 용매로 이용하여 12 wt% 고분자 방사 용액을 제조한 후 전기방사하였다. 복합재료의 매트릭스로는 diglycidylether of bisphenol A 계의 이관능성 에폭시 수지 (2EP)인 국도화학의 YD-128 (E.E.W=185~190g/eq, 점도 12,000 cps, 밀도 1.16 g/cm³)을 사용하였고, 경화제로는 일본 동경화성 제품인 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM, 융점=89~91℃, 활성 수소 당량=49.5)을 사용하였다. 사용된 2EP와 PEO 그리고 DDM의 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다.

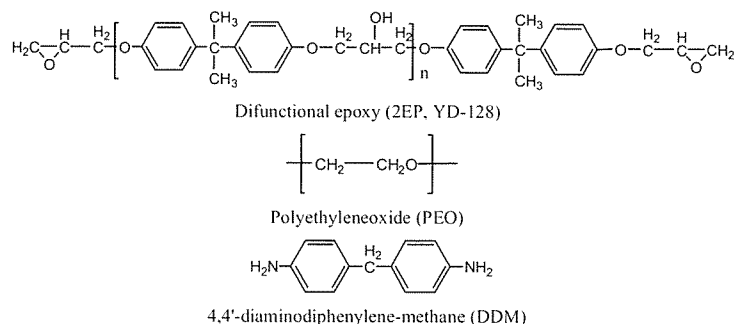


Fig. 1 Chemical structures of 2EP, PEO, and DDM.

2.2 실험장치 및 나노섬유 제조

본 실험에서 이용한 전기방사 장치는 실험실 자체적으로 제작하였고, Fig. 2에 계략도를 나타내었다. 고전압 발생 장치는 모델명 SHV-120 Series 120 W (ConverTech Co., Ltd.)로 전압 범위가 1~36 kV이며 전압 크기의 조정이 가능한 것을 사용하였다.

나노웹을 제조하기 위해서 12 wt% PEO 방사용액을 주사기 안에 넣고 (+)전하를 띤 전압선을 용액 안에 침지시킨 후 콜렉터 판에 접지시켜 방사하였다. 방사구와 콜렉터는 서로 수직방향으로 하여 방사거리 (TCD)를 10 cm로 고정하였으며 방사전압을 10, 12, 15, 18 그리고 20 kV로 변화시켜 상온에서 실행하였다.

또한 제조된 PEO 웹을 전기로를 이용하여 N₂ 분위기하에서 열처리하여 산화 안정화 공정을 거친 후 나노섬유를 제조하였다.

2.3 나노섬유의 형태학적 고찰

제조된 나노섬유의 형태학적인 관찰을 위해 주사전자현미경 (JEOL Model 840A, SEM)을 사용하였고, 섬유의 굵기는 SEM 사진으로 분석된 섬유 중 100개를 무작위로 선정하여 분석하였다.

2.4 시편의 제조

본 복합재료의 제조는 매트릭스인 2EP 함량을 100으로 일정하게 유지한 후 앞서 제조한 PEO 나노섬유 (PEO (n))와 PEO 입자 (PEO (p))를 2EP에 대하여 각각 5 phr 첨가하였다. 그리고 에폭시에 PEO 나노섬유와 PEO 입자가 고르게 분산될 수 있도록 교반기를 이용해 600 rpm으로 잘 혼합한 후 경화제를 넣고 80℃에서 계속 교반시켜 주었다. 이 혼합물을 Airtec사 이형제 Release #19로 처리한 후 80℃로 예열시킨 실리콘 고무

와 유리판으로 구성되어 있는 성형용 몰드에 서서히 채운 후 오븐에서 120℃ (2 h), 150℃ (2 h), 180℃ (1 h)의 경화사이클로 시편을 경화시킨 후 각 분석에 사용하였다.

2.5 기계적 계면특성 고찰

제조된 복합재료의 기계적 계면특성을 알아보기 위해서 ASTM D5045-95에 준하는 4개의 single edge notched bending (SENB) 시편을 준비하여서 임계응력 세기인자 (critical stress intensity factor, K_{IC})를 측정하였고, ASTM D2344에 준하는 4개의 시편을 준비하여 interlaminar shear strength (ILSS)를 분석하였다. 각각의 실험은 지지대간 거리와 시편 두께와의 비 (span-to-depth ratio)를 4:1로 고정하고 cross-head speed는 1 mm/min으로 유지하여 만능시험 측정기 (#1125, Lloyd LR 5k, UTM)를 사용해서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노섬유의 형태학적인 고찰

전기방사의 중요한 공정인자는 방사거리, 인가된 전압, 그리고 고분자 용액의 농도 등이 있다. 특히 인가된 전압은 고분자 용액 또는 용융된 고분자 내에 고분자 사슬간의 정전기력을 발생시켜 같은 극으로 하전된 고분자 사슬끼리 서로 반발력이 발생하고 임계전압 이상에서는 섬유상으로 방사가 이루어진다[18]. 따라서 주어진 전압은 방사된 섬유의 굵기 및 콜렉터에 적층된 섬유의 구조에 큰 영향을 미치므로 적절한 전압을 결정하는 것은 중요하다. Fig. 3은 12 wt% PEO 고분자 용액을 10 cm로 방사거리를 유지한 채 상온에서 10-20 kV 범위로 방사전압을 변화시켜 제조한 부직포의 SEM 사진을 나타내었고, 방사전압에 따른 직경의 분포도를 Fig. 4에서 나타내었다.

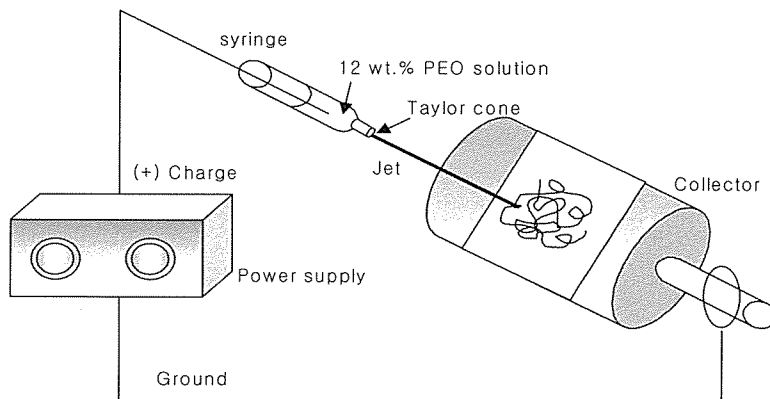
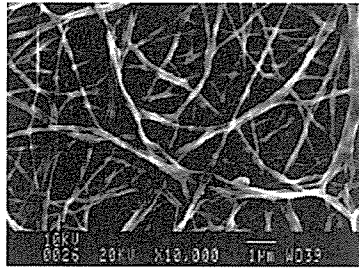
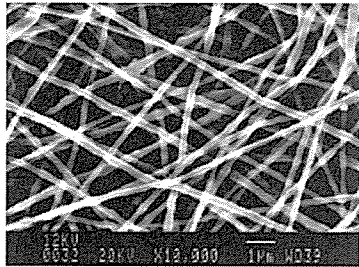


Fig. 2 Schematic diagram of the electrospinning apparatus.

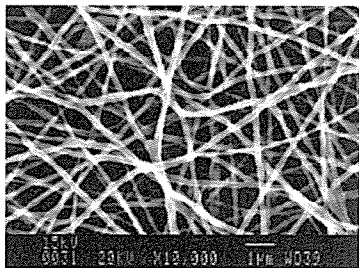
Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 10 kV의 낮은 전압에서는 섬유상으로 분산이 되는 형태를 띤 하였지만 서로 고착되고 직경이 300 nm이상의 섬유가 많이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 인가된 전압이 낮은 관계로 용매가 덜 휘발되어 나타난 것으로 판단된다. 전압이 좀더 높은 12 kV에서는 약간의 비드 형태를 가진 섬유상이 많이 보이지만 낮은 전압에서 보인 섬유 고착현상과 직경이 400 nm 이상인 섬유는



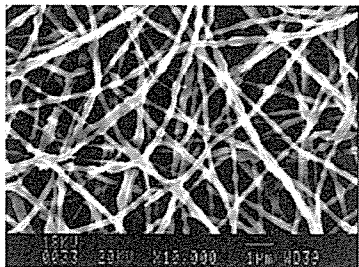
(a)



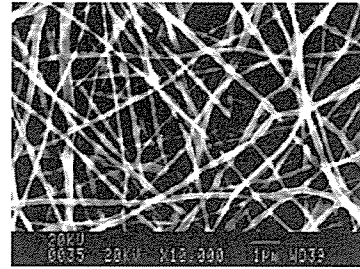
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 3 SEM micrograph of PEO electrospun fibers as a function of voltage: (a) 10 kV, (b) 12 kV, (c) 15 kV, (d) 18 kV, (e) 20 kV.

발견할 수 없었으며, 15 kV로 전압을 가할 경우 12 kV에서 보인 비드 형태의 결함은 거의 발견할 수 없었으며 직경이 200 nm이하의 섬유가 90%를 이루는 고른 분포의 부직포를 나타내었다. 하지만 18 kV 이상으로 전압을 가할 경우에는 15 kV에서 보인 섬유상보다 얇은 섬유상이 많이 관찰되며 직경이 100-150 nm 크기의 섬유상이 증가되긴 하지만 섬유간 뭉침 현상, 비드형 결함, 불연속적인 섬유 등의 불안정한 형상이 나타나며 400 nm 이상의 섬유가 형성이 되는데, 이는 높은 전압으로 인하여 주변분위기와 전기장이 상호 작용함에 따라 테일러 콘이 불안정하게 형성되어 나타나는 결과라 판단된다. 따라서 본 연구에서 12 wt% PEO 고분자 용액이 전기방사에서 강인화재로 효과적인 안정적인 섬유상을 얻으려면 12-15 kV 범위의 전압이 필요한 것을 확인하였으며, 가장 균일하고 작은 직경의 섬유상을 얻은 15 kV 전압으로 방사된 부직포를 N₂하 열처리하여 만든 나노섬유를 본 복합재료의 강인성을 향상시키기 위한 강화재로 사용하였다.

3.2 기계적 계면특성

본 복합재료의 기계적 계면특성을 알아보기 위해서 파괴인성 인자 (fracture toughness parameters)로 알려진 임계응력세기 인자 (critical stress intensity factor, K_{IC})를 측정하였다. 파괴인성은 균열을 얼마나 쉽게 전파 시킬 수 있는가의 정도를 나타내는 재료상수로써 계면의 물리적 결합 정도에 의존하기 때문에 최종 물성을 좌우하는 중요한 인자로 작용한다[3,19]. 임계응력세기 인자는 시편과 크랙의 형태, 적용되는 하중값에 따른 크랙 끝 앞부분에 가해지는 응력의 상태로 서술하며 다음 식으로부터 그 값을 구할 수 있다.

$$K_{IC} = \frac{PL}{bd^{\frac{3}{2}}} Y \quad (1)$$

여기서, P 는 하중, L 은 span간의 거리, b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께 그리고 Y 는 노치의 길이, 노치의 위치, 하중

방법에 의존하는 geometric factor이며 다음 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(a/d)^{1/2} [1.99 - (a/d)(1-a/d)\{2.15 - 3.93(a/d) + 2.7(a/d)^2\}]}{2\{1 + 2(a/d)\}(1-a/d)^{3/2}} \quad (2)$$

여기서, a 는 노치의 길이를 나타낸다

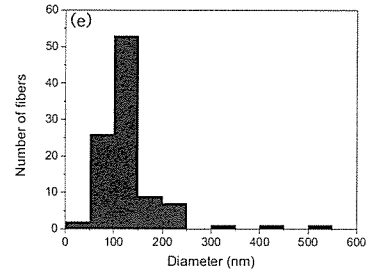
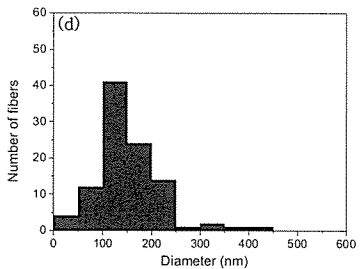
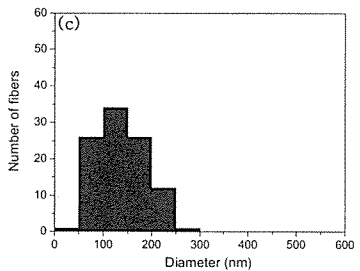
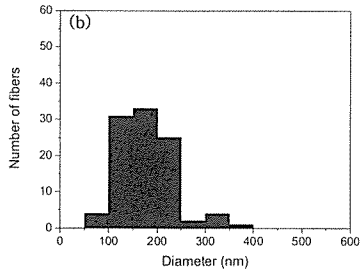
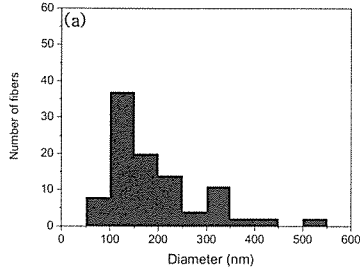


Fig. 4 The fiber diameter distribution as a function of voltage: (a) 10 kV, (b) 12 kV, (c) 15 kV, (d) 18 kV.

위의 식을 통해 구해진 복합재료의 파괴인성 값을 Fig. 5에서 나타내었다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 PEO 입자와 PEO 나노섬유로 강인화된 에폭시의 파괴인성인자 값은 강인화 되지 않은 에폭시의 파괴인성 인자보다 각각 약 15%, 40%씩 향상된 결과를 나타내었다.

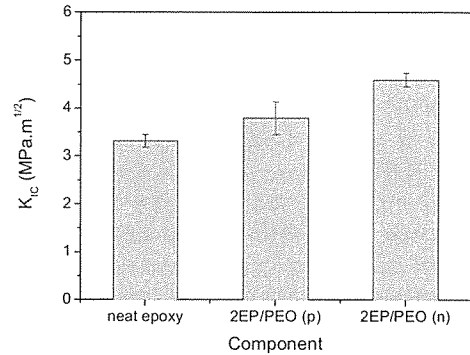


Fig. 5 Critical stress intensity factor of PEO powder/2EP and PEO electrospun nanofibers/2EP composites.

또한 재료의 양단을 단순 지지하고 중앙에 하중을 가하여 시편의 중앙면에서 최대 전단응력에 의해 전단파괴 시킴으로써 구할 수 있는 층간전단강도 ($ILSS$)를 측정하였다.

$ILSS$ 는 다음의 식 (3)에 의해서 구하였다.

$$ILSS = \frac{3P}{4bd} \quad (3)$$

여기서 P (N)는 하중, b 는 시편의 너비, d 는 시편의 두께를 나타낸 것이다.

위 식 (3)을 이용해서 복합재료의 층간전단강도를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 K_{IC} 결과에서 보인 바와 같이 PEO 입자와 PEO 나노섬유로 강인화된 에폭시의 층간전단강도 값은 강인화되지 않은 에폭시의 층간전단강도에 비해 25%, 40%씩 향상되는 결과를 확인할 수 있었다.

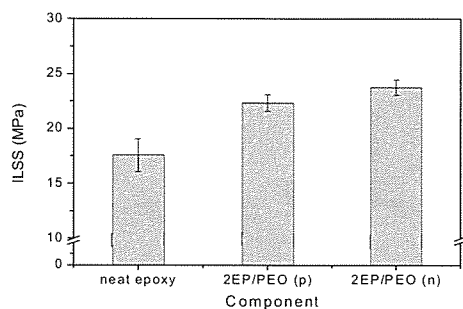


Fig. 6 Interlaminar shear strength of PEO powder/2EP and PEO electrospun nanofibers/2EP composites.

계면에서의 기계적 물성 향상에 크게 영향을 주는 요인으로는 강화제의 효과적인 상분리, 분산상의 크기 그리고 강화제와 연속상과 물리적 결합을 통한 계면 접착력의 증진이 매우 중요한 요소로 알려져 있는데[20], 본 실험에서는 에폭시를 PEO로 강인화 시킴으로써 에폭시의 -OH 그룹과 PEO 나노섬유상의 -O- 그룹이 수소결합을 형성하여 서로간에 보다 치밀한 구조가 형성됨에 따라 복합재료의 기계적 계면특성이 증가하게 되고 PEO 입자보다 부피분율이 훨씬 큰 PEO 나노섬유로 에폭시 수지를 강인화시킬 경우 계면에서의 물리적 결합 면적의 증가로 인해 PEO 입자로 강인화시킨 경우보다 기계적 계면특성이 약 25%와 15%씩 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 나노섬유가 입자에 비해 높은 비표면적과 aspect ratio를 가지고 있기 때문이고 이 특징들은 기계적 계면특성을 향상시키는 데 중요한 역할을 하는 것으로 관찰되어 진다. 그러나 나노섬유상이 입자상보다 물성 값이 기대한 바와 같이 크게 증가하지 않은 이유는 여러 가지가 있겠지만 가장 큰 이유는 전기방사후 열처리한 나노섬유 자체의 기계적 물성이 약하기 때문이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 12 wt% 폴리에틸렌옥사이드 (PEO) 고분자 용액을 전기방사방법을 이용해 나노섬유로 제조하여 주사현미경 분석하였고, 이를 열처리하여 만든 나노섬유로 강인화된 복합재료와 PEO 입자로 강화한 복합재료의 계면특성을 비교하고자 하였다. 실험 결과 직경이 작고, 구조가 안정적인 섬유상은 15 kV에서 얻을 수 있었으며, 이때 제조된 PEO 나노섬유를 사용하여 강인화시킨 에폭시의 기계적 계면특성이 입자강화 복합재료보다 우수함을 확인할 수 있었다. 이는 에폭시를 나노섬유로 강인화 시킴으로써 에폭시와 나노섬유 분자간 수소결합이 형성됨에 따라 보다 치밀한 구조가 형성되어 기계적

계면특성이 증가되게 되고 PEO 나노섬유가 PEO 입자보다 높은 비표면적과 aspect ratio를 가지고 있기 때문에 계면에서의 반응면적이 증가되어 보다 향상된 기계적 계면특성을 가지는 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) K. F. Zieminski and J. E. Spruiell, "On-Line Studies and Computer Simulation of the Melt Spinning of Nylon-6,6 Filaments," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 35, 1988, pp. 2223-2245.
- 2) P. J. Barham and A. Keller, "High-Strength Polyethylene Fibres from Solution and Gel Spinning," *Journal of Materials Science*, Vol. 20, 1985, pp. 2281-2302.
- 3) S. J. Park and J. R. Lee, "Bending Fracture and Acoustic Emission Studies on Carbon-Carbon Composites: Effect of Sizing Treatment on Carbon Fibres," *Journal of Materials Science*, Vol. 33, 1998, pp. 647-651.
- 4) I. Blanco, G. Cicala, C. Lo Faro, and A. Recca, "Improvement of Thermomechanical Properties of a DGEBS/DDS System Blended with a Novel Thermoplastic Copolymer by Realization of a Semi-IPN Network," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 2003, pp. 3021-3025.
- 5) K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, "Toughening of Epoxy Resin Modified with in situ Polymerized thermoplastic Polymers," *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp. 9223-9233.
- 6) K. Mimura, H. Ito and H. Fujioka, "Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins," *Polymer*, Vol. 41, 2000, pp. 4451-4459.
- 7) Nobuhiro Tanaka, Takao Iijima, Wakichi Fukuda, and Masao Tomoi, "Synthesis and Properties of Interpenetrating Polymer Networks Composed of Epoxy Resins and Polysulphones with Cross-linkable Pendant Vinylbenzyl Groups," *Polymer International*, Vol. 42, 1997, pp. 95-106.
- 8) C. A. May, Ed. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- 9) A. Ravve, *Principles of Polymer Chemistry*, Kluwer Academic/Plenum: New York, 1998.
- 10) S. S. Roh, B. T. Hong, and D. S. Kim, "Curing and Mechanical Properties of Dicyanate/Poly(ether sulfone) Semi-Interpenetrating Polymer Networks," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, 2003, pp. 1079-1084.
- 11) C. Datta, D. Basu, A. Roy, and A. Banerjee,

- “Mechanical and Dynamic Mechanical Studies of Epoxy/Vac-EHA/HMMM IPN-Jute Composite Systems,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 2004, pp. 958-963.
- 12) P. S. Razi, R. Portier, and A. Raman, “Studies on Polymer-Wood Interface Bonding: Effect of Coupling Agents and Surface Modification,” *Journal of Composite Materials*, Vol. 33, 1999, pp. 1064-1079.
- 13) J. Gassan, “A Study of Fibre and Interface Parameters Affecting the Fatigue Behavior of Natural Fibre Composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 33, 2002, pp. 369-374.
- 14) S. J. Park, M. H. Kim, J. R. Lee, and S. Choi, “Effect of Fiber-Polymer Interactions on Fracture Toughness Behavior of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Matrix Composites,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 228, 2000, pp. 287-291.
- 15) S. J. Park and Y. S. Jang, “Interfacial Characteristics and Fracture Toughness of Electrolytically Ni-Plated Carbon Fibers-Reinforced Phenolic Resin Matrix Composites,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 237, 2001, pp. 91-97.
- 16) S. J. Park, *Interfacial Forces and Fields: Theory and Application*, ed. By J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, 1999.
- 17) S. J. Park, D. I. Seo, and C. W. Nah, “Effect of Acidic Surface Treatment of Red Mud on Mechanical Interfacial Properties of Epoxy/Red Mud Nanocomposites,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 251, 2002, pp. 225-229.
- 18) M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, and M. P. Brenner, “Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory,” *Physics and Fluids*, Vol. 13, 2001, pp. 2201-2220.
- 19) T. Norita, J. Matsui, and H. S. Matsuda, *Composite Interfaces*, eds. By H. Ishida and J. L. Koenig, Elsevier, New York, 1986.
- 20) A. J. Kinloch and D. L. Hunston, “Effect of volume fraction of dispersed rubbery phase on the toughness of rubber-toughened epoxy polymers,” *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 6, 1987, pp. 37-139.
- 21) S. J. Park M. K. Seo, and K. Y. Rhee, “Studies on mechanical interfacial properties of oxy-fluorinated carbon fibers-reinforced composites,” *Materials Science and Engineering A*, Vol. 356, 2003, pp. 219-226.