

차세대 바이오 소재 폴리유산의 현황과 전망

홍채환 · 한도석

1. 서론

세계인구는 지난 1800년대 약 20억 명, 1999년 약 66억 명이었으며, 2008년 현재 약 67억 명, 오는 2012년에는 70억 명에 도달할 것으로 예측하고 있다. 인구증가와 산업발달에 의해 화석연료자원 사용량이 급격히 증가하고 있으며, 온실가스배출에 의한 지구 온난화와 폐기물에 의한 환경오염의 심각성이 전 세계적으로 대두되고 있다. 통계에 의하면 2004년 말 기준 세계원유 확인매장량은 약 1.2조 배럴로서, 현재의 생산수준으로 약 40년의 가채년수를 예측하고 있다. 지난 수년간의 원유가격을 보면 1995년 약 17달러/배럴이었으나, 2006년 약 60달러/배럴, 2008년 현재 100달러/배럴 이상으로 상승한 바가 있으며, 향후 원유가의 불안정성은 더욱 증대될 것으로 예측되고 있다.

전지구적 차원에서 화석원료자원이 재생되기 위해서는 수백만 년의 시간이 걸리기 때문에 석유는 기본적으로 재생이 가능하지 않은 화석원료로서 언젠가는 고갈될 운명에 있다. 자동차 산업 및 부품소재 산업 관점에서 보면 석유 자원으로 얻어지는 연료유 및 석유화학기반 고분자 소재의 바이오 매스 기반 소재로의 전환이 필요한 시점이다. 연료유 분야에서는 바이오 매스를 활용하여 에탄올, 부탄올 및 탄화수소류를 합성하는 다양한 연구가 전세계적으로 진행중이며, 고분자 소재 분야에서 바이오 매스를 활용하는 다양한 바이오 소재 개발 연구가 진행되고 있다.¹

자동차용 고분자 소재를 구분하여 보면, 사출 부품 소재로 폴리프로필렌, 나일론, 폴리카보네이트, ABS 소재 등이 사용되며, 섬유소재로 폴리에스테르, 발포 소재로 폴리우레탄 등이 주로 사용되고 있으며, 이중 폴리프로필렌 소재가 양적으로 가장 많이 적용되고 있으며, 이 소재들을 대체할 수 있는 바이오 소재 개발은 새로운 부가가치 창출이 가능한 분야가 될 것으로 예측된다.

최근 유럽 바이오플라스틱 협회와 EPNOE(European Polysaccharide Network of Excellence)의 의뢰로 네덜란드 위트레흐트대학(Utrecht University)에서 발표한 보고 자료에 의하면, 현재 바이오 소재 사업 자체는 소규모이지만, 향후 10년이 지나면 사용량이 급증할 것이라고 예측하고 있으며, 구체적으로 석유추출 소재의 최대 90%를 대체할 수 있을 것이라 예측하고 있다. 구체적으로 2007년 바이오매스 기반 고분자 소재 글로벌 생산량은 36만톤에서 2015년 약

230만톤 수준으로 증가할 것이라 전망하고 있다. 바이오매스 고분자는 옥수수, 콩, 사탕수수, 목재류 등의 재생 가능한 식물 자원으로부터 화학적 또는 생물학적 방법을 이용하여 제조되는 소재로서 생분해성보다는 이산화탄소 저감 및 폐기물에 의한 환경오염 방지 효과에 중요성이 있다.

바이오매스 고분자 중에서 폴리유산(poly(lactic acid), PLA)은 선택적인 지방족 폴리에스테르로서 옥수수 및 감자의 전분 등 100% 재생 가능한 자원으로부터 얻어진 단량체를 이용하여 합성된 열가소성 고분자 소재이다.²⁻⁷ 폴리유산은 1930년대 최초로 합성된 이후 1997년 미국 Cargill사와 Dow Chemical 사의 50대 50 합작 투자사 Cargill Dow Polymer LLC(2007년 12월 이후 현재의 NatureWorks LLC)를 설립하였고, 2002년 연간 140,000톤의 폴리유산 생산설비를 완성하여 섬유, 필름, 컵, 식품용기, 패키징 등의 다양한 용도로 제품을 대량 공급하고 있는 실정이다. 그러나 폴리유산 소재의 낮은 결정화도 및 느린 결정화 속도 때문에 아직까지 높은 내열성 및 내구성이 요구되어지는 용도로서의 적용은 미흡한 실정이다.⁸⁻¹⁹

본 고에서는 폴리프로필렌 및 폴리에스테르 소재를 대체할 가능성이



홍채환

1990~1994 포항공과대학교 화학공학과(학사)
1994~1996 포항공과대학교 화학공학과(석사)
1996~2001 LG화학 기술연구원
2002~2005 서울대학교 화학생물공학부(박사)
2005~현재 현대자동차 연구개발본부



한도석

1978~1985 서울대학교 금속공학과(학사)
1990~1992 Uni. of Sheffield(석사)
1996~2000 Uni. of Oxford(박사)
1985~현재 현대자동차 연구개발본부

The Present Situation and Prediction of Next Generation Biomaterial Poly(lactic acid)

현대자동차 중앙연구소 (Chae-Hwan Hong and Do-Suk Han, Hyundai-Kia Corporate Research & Development Division, 460-30, Sam-Dong, Uiwang-Si, Gyeonggi-Do 437-040, Korea) e-mail: chhongg@hanmail.net

가장 높은 폴리유산 소재에 대한 현황 및 연구동향을 소개하고자 한다.

2. 폴리유산 소재 합성 및 특성

2.1 폴리유산 소재 특징

폴리유산 합성은 단량체인 유산(Lactic acid)의 중합으로 제조된다. 유산은 광합성이 다른 L-타입 및 D-타입 유산으로 존재한다. 유산은 크게 화석원료(석탄, 석유, 천연가스)로부터 화학적으로 합성하는 방법과 곡물자원(옥수수 전분, 감자 전분 및 사탕수수 당즙)의 탄수화물 발효법에 의해 생산이 가능하다. 1990년경 발효에 의한 유산의 경제적인 대량 생산방법이 수립되기 전까지는 화석원료로부터 합성하는 방법이 주류를 이루었다. 오늘날에는 옥수수 전분의 발효법이 주생산 방법이다. 화석원료로부터 화학적으로 합성된 유산은 D-타입 및 L-타입 유산이 각각 50 wt%씩 혼합되어 있는 라세미 혼합물로 만들어진 다. 반면, 전분 발효에 의한 방법에서는 99.5 wt% 상의 L-타입 유산이 얻어지는데, 이러한 점 때문에 식물자원의 발효에 의한 생산방법이 선호되고 있다(그림 1).

현재 유산 제조를 위한 가장 저렴하고 풍부한 곡물자원은 옥수수 전분으로부터 얻어진 글루코스이다. 미국에서 옥수수는 매년 약 10% 정도 과잉 생산되고 있는 것으로 알려져 있고, 폴리유산 50만 톤을 생산하기 위해서 필요한 옥수수의 양은 미국의 옥수수 연 수확량의 0.5% 미만으로 알려져 있는 등 미래 바이오 소재로서 많은 장점을 가진 소

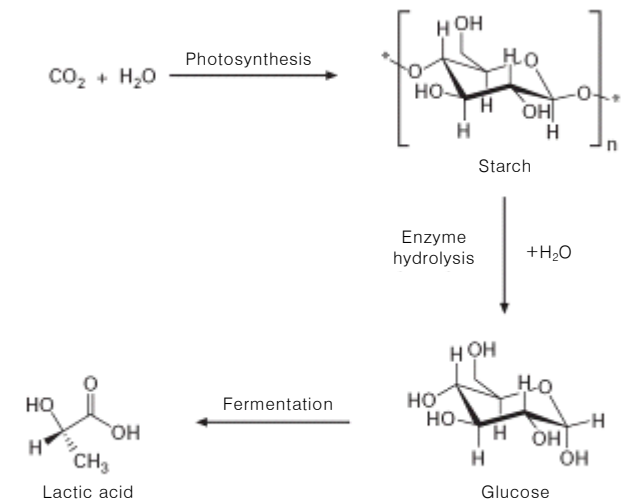


그림 1. 전분으로부터 유산 합성과정.

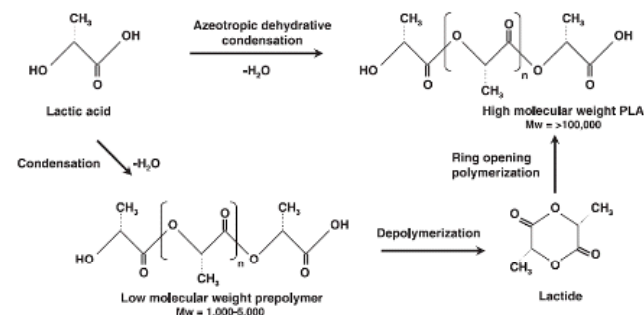


그림 2. 폴리유산 축합중합 및 개환중합 경로.

재로 인식되고 있다. 그러나 폴리유산의 고유한 열세 물성으로 인하여 높은 내열성 및 내구성이 요구되어지는 부품 소재로의 적용은 현재로서는 불가능한 상황이다.

2.2 폴리유산 합성 및 상업생산 현황

폴리유산은 유산의 직접 축합중합 또는 고리형 중간체 락타이드의 개환중합에 의해 만들어진다(그림 2). 유산을 이용한 축합중합은 진공 및 온도의 적용과 더불어 중합과정의 부산물인 물의 제거가 필수적이고, 축합중합 시 물과 불순물 제거의 난점으로 인하여 분자량이 낮거나 중간정도인 폴리유산이 합성된다. 또 다른 산업적 열세인 점은 상대적으로 대용량의 반응기 필요, 증발의 필요, 용매의 회수, 최종 반응물의 라세미화 등이다. 일본의 Mitsui Toatsu Chemicals사는 고분자량의 폴리유산을 얻고자 직접 축합중합에서 물의 제거를 용이하게 하기 위해 높은 등비점의 용매를 사용하는 방법을 개발한 바 있다. 그러나 현재 대부분의 폴리유산 합성은 개환중합법을 이용하고 있다.

개환중합을 위해서는 유산으로부터 물을 제거하는 축합반응(140 °C, 100 mmHg, 2% 산화아연촉매, 8~10시간)을 통하여 만들어지는 고리형 화합물인 락타이드를 단량체로 이용한다. 락타이드는 결과적으로 3가지의 이성질체 즉, D,D-락타이드(D-락타이드), L,L-락타이드(L-락타이드), 그리고 L,D- 또는 D,L-락타이드(meso-락타이드)로 존재하게 된다(그림 3). D-와 L-락타이드는 광학 활성인 반면에, meso-락타이드는 비광학활성이다. 개환중합을 통하여 다양한 조성의 폴리유산이 합성되는데, 높은 L-락타이드 및 D-락타이드 함량을 갖는 폴리유산은 반결정성 특성을 보이는 반면, 사슬 구조내 L,D-락타이드가 혼재하는 경우 비결정성 폴리유산이 된다. 따라서, D-이성질체 함량과 연결정도를 제어함으로써 다양한 열적, 기계적 물성을 갖는 폴리유산을 생산할 수 있다.

이상의 락타이드 생산방법을 바탕으로 하여 북미 지역 Nature Works LLC사는 유산으로부터 저비용으로 고분자량의 폴리유산을 연속 생산하는 공정을 개발하였다(그림 4). 이 공정은 용융상태에서 락타이드와 폴리유산을 동시에 생산하는 방식인데, 유산의 연속 축합반응으로 시작하여 저분자량의 폴리유산을 제조한 후 주석 촉매를 이용하여 락타이드 이성질체 혼합물로 바꾼다. 이 혼합물을 진공증류에 의해 정제한 후 최종적으로 용융상태에서 락타이드를 개환중합하여 최종 폴리유산 고분자 소재를 합성한다.

중국에서는 중국과학원 장춘응용화학연구소에서 저비용 폴리유산 산업화 합성 관련 기술 개발을 진행하여 원천 기술을 확보하고, 현재 세

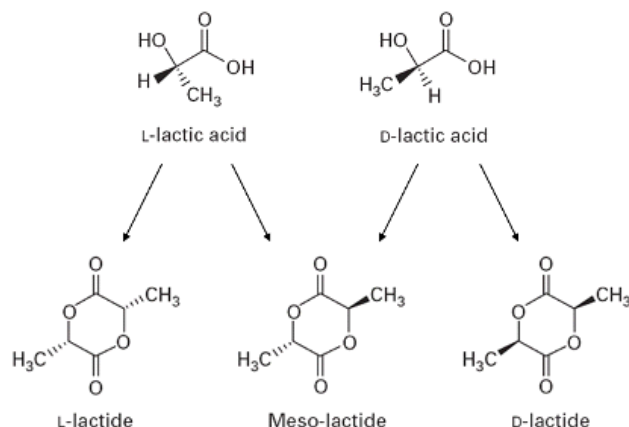


그림 3. L-, D-타입 유산으로부터 얻어지는 락타이드 화합물.

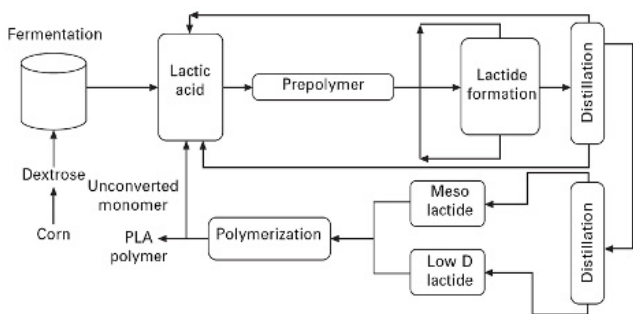


그림 4. Nature Works사의 폴리유산 생산 공정.

계 두 번째, 중국 최대 규모인 천 톤급 폴리유산 생산라인(5,000톤/년)을 건설하여 상업 생산 중이다. 구체적으로 2005년 장춘융화화학연구소 Chen Xuesi 연구팀은 장춘시 과학기술계획 프로젝트 “저비용 폴리유산 관건 기술 개발” 연구를 진행하여 폴리유산 200L 반응기(생산능력 30톤/년) 시범단계를 완성하였다. 이후 추가 연구를 통하여 연구팀은 유산에서 락타이드 단량체 제조, 폴리유산 중합반응 조건을 연구하여 락타이드 회수율을 90%에서 97%로 향상시켰고, 저비용 폴리유산 제조에 사용되는 중합 촉매 개발을 하였다.

올해 중국 최대 곡물 도정 업체인 코프코(COFCO)에서는 향후 폴리유산 100만톤 체제를 구축하겠다는 계획을 발표한 바 있고, 현재 길림성에 만든 규모 설비를 구축하고 있는 것으로 알려져 있다. 향후 중국산 폴리유산 생산규모가 확대될 경우 폴리유산 소재의 저가화 및 산업용 부품소재 적용은 더욱 확대될 것으로 예상된다.

유럽에서는 네덜란드 플락에서 5천톤 락타이드 플랜트 가동 및 7만톤 규모의 락타이드 플랜트를 태국에 건설할 예정으로 알려져 있다. 또한, 네덜란드 Synbra 사와 공동연구를 통한 폴리유산 5만톤 플랜트를 건설하고 있는 것으로 알려져 있다. 벨기에의 대표적인 유산 제조업체인 Galactic은 Total과의 공동 연구를 통하여 1천 5백톤 폴리유산 생산 플랜트를 벨기에에 건설 중이며, 향후 물량확대 계획을 추진하는 것으로 알려져 있다. 이러한 추세라면 폴리유산 생산량 측면에서 유럽과 중국이 미국을 추월하는 현상이 향후 3~4년 내 이루어 질 것으로 예상된다.

2.3 폴리유산의 환경적 특성

폴리유산의 생산, 유통, 폐기의 전과정에 걸쳐 원료 및 에너지 소비, 오염물질과 폐기물 발생 등의 환경에 미치는 영향이 환경전과정 평가(life cycle assessment, LCA)를 사용하여 보고된 바 있다. **그림 5**는 폴리유산과 일부 석유원료 유래 고분자의 CO₂ 온실가스 배출량을 나타낸 것으로써 1세대 폴리유산의 CO₂ 온실가스 배출량은 1,820 kg/ton으로 PET보다 56% 적은 CO₂를 방출한다. 하지만, 시간이 지날수록 폴리유산의 누적되는 CO₂ 배출량은 점차 감소하게 되고 장기적으로 보면 대기중 배출량이 마이너스가 된다. 또한, 폴리유산 소재가 재활용되는 경우 더욱 CO₂ 가스 저감효과는 상승할 것으로 예측된다.

3. 폴리유산의 응용 및 연구동향

3.1 국내외 산업계 동향

현재 국내에서는 도레이세한, 휴비스 등에서 Nature Works에서 생

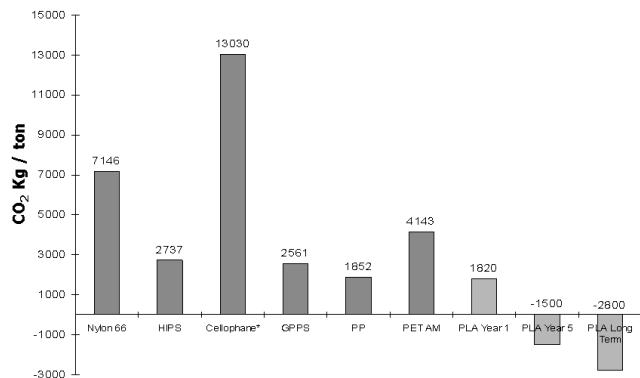


그림 5. 폴리유산과 일부 석유원료유래 고분자 생산과정에서 배출되는 CO₂의 양.

산되는 폴리유산 레진을 수입하여 필름, sheet, 섬유재료, 사출 블렌드 재료 등에 적용하고 있다. 그러나 자동차 부품재료로의 적용은 미흡한 실정인데, 주요 원인은 일반 석유계 범용수지 대비 고가이며 기계적 물성측면에서 열세이기 때문이다. 그러나 최근 국내 석유화학업체 및 수요자 업체와의 콘소시움 구성을 통한 폴리유산 레진 개발 및 물성향상 연구가 활발히 진행중이기 때문에 향후 4~5년 후에는 구조용 사출부품 소재 적용 가능 상업화 기술이 완성될 것으로 예측되고 있다.

일본에서는 약 8~9년 전부터 폴리유산 관련 연구가 활발히 진행되어 왔다. 특히, 완성차 자동차 업체에서 폴리유산 수지를 활용한 부품 개발이 활발하였다. 토요타 자동차에서는 2003년 라움 차종에 폴리유산과 일년초 식물 케나프를 혼합하여 압축 성형한 스페어 타이어 커버를 양산차에 적용한 바 있다. 그 당시는 폴리유산 소재의 사출 성형 기술이 확립되어 있지 않았고, 또한 석유계 소재의 3~4배인 비용 열세 뿐만 아니라, 장기 내구성이 검증되지 않은 문제가 있었다. 그래서 당시 기술로는 100% 폴리유산 소재 제품의 실현은 불가능하다고 전망하였고, 스페어 타이어 커버에 케나프를 혼합한 것도 강도를 높이기 위한 방법이었다. 그러나 토요타에서는 원료에서 제품까지를 망라해 바이오 소재개발에 노력하였고, 그리하여 전분 원료 확보를 위한 인도네시아 농장 확보 및 폴리유산 생산 실증 플랜트 확보를 추진한 바 있다. 구체적으로 고품질 폴리유산의 안정 공급선 확보 및 석유계 고분자 소재와의 가격차 해소를 도모하였다. 1998년에 미쓰이 물산과 공동으로 인도네시아에 고무마 농장을 만들어 전분 확보 기술 연구에 착수하였고, 2002년에는 시마즈 제작소의 폴리유산 사업을 양도받아 2004년 연간 생산능력 1천톤의 폴리유산 실증 플랜트를 완성하였다. 이러한 토요타사의 바이오 소재 개발 노력은 관련 산업계 연구 개발에 자극을 주고, 자동차나 섬유 등 다양한 업체의 바이오 소재 제품 개발에 박차를 가한 것은 사실이다. 이러한 노력을 통하여 폴리유산을 이용한 자동차용 내장 부품재 생산 기술을 획기적으로 향상시켰으나, 단지 친환경적이어도 고객이 가격 상승을 허용해주지 않는 상황이 극복과제로 남아 있다.

바이오 플라스틱의 연구 개발이 폴리유산을 중심으로 이루어지고 있는 가운데 혼다에서는 시트 표피 등 섬유재료에 주력하고 있다. 테이진에서는 폴리유산 기반 바이오매스 섬유 소재를 30~50% 포함한 자동차 내장부품용 섬유소재 개발을 본격 추진한다고 발표한 바 있는데, 석유기반 폴리에스터 섬유와의 복합기술을 개발하여 내열성, 내마모성 등 품질기준을 향상시켜 자동차 및 섬유제품, 산업자재 등에 대한 응용 전개 추진이 주요 내용이다. 원가측면에서 기존 합성섬유 소재보다 비싸

지만 2015년까지는 양산효과 등으로 비슷한 수준까지 도달할 수 있을 것으로 전망하고 있다.

미쓰비시 자동차는 2003년부터 바이오 소재를 활용한 내장재 개발을 추진하여, 2007년 폴리유산과 석유계 수지를 조합한 플로어 매트 및 범퍼 등의 외장 부품 개발에 주력하고 있다. 특히, 식물계 소재만을 사용한 응용 기술의 폭을 넓히는데 주력하고 있는데, 그러한 이유는 석유계 소재와의 혼합은 비교적 쉬운 기술로 파악하고 있기 때문이다.

3.2 연구개발 동향

3.2.1 폴리유산 복합재료

나노복합재료는 적은 함량의 보강재를 첨가함에도 불구하고 우수한 열적, 기계적 및 장벽 특성을 보인다는 점에서 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 동향에 따라 최근 폴리유산의 물성을 보완하고 기능성을 향상시키기 위해서 다양한 필러를 보강재로 도입한 폴리유산/유, 무기입자 복합소재 개발에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 또한, 천연 섬유를 보강재로 사용하여 폴리유산/천연섬유 복합재료에 대한 연구결과들도 보고되고 있다.

구체적으로 프레스 성형으로 제작되어지는 보드 타입 부품의 경우 폴리유산과 케나프 등 천연섬유 복합재료를 혼합하여 폴리유산 소재의 기계적 물성을 보완하는 부품화 연구가 진행되고 있다. 또한, 클레이, 탄 소나노튜브 등을 첨가하여 물성 향상을 목적으로 하는 연구결과들이 보고되고 있다. 그러나 최종 용도가 사출용 구조재로 사용되기 위해서는 내열성, 내충격성, 인장강도, 제조 용이성 등 여러 주요 물성 및 공정 용이성이 동시에 만족되어야 하는데, 현재까지 보고된 무기입자 복합재료의 경우 이러한 전 요구 사항을 동시에 만족시키는 결과는 얻어지지 않는 것으로 파악되고 있다. 특히, 내열성의 경우 무기입자 첨가를 통한 결정성 증대를 통한 일부 증가가 가능하나 폴리프로필렌 물성 수준에는 도달하지 못하는 것으로 보고되고 있다.

3.2.2 스테레오 콤플렉스

폴리유산의 대표적 단점 중 하나는 고온 특성이 나쁘다는 것이다. 구체적으로 폴리유산 소재의 열변형 온도인 60 °C를 초과하면 급격한 물성저하 현상이 발생하게 된다. 이러한 물성은 자동차 부품 소재로 적용하였을 경우 다음과 같은 현상이 발생할 수 있다. 예를 들면, 시트 커버링 섬유소재로 적용하였을 경우 하절기 자동차내 시트 표면 온도는 약 70 °C~80 °C에 달한다. 현재 사용되는 폴리에스터 섬유대신 폴리유산 섬유를 시트 패브릭에 적용할 경우 시트 표면온도가 폴리유산 열변형 온도를 초과하기 때문에 변형이 발생하는 문제가 발생하게 된다.

이러한 폴리유산의 낮은 내열성을 극복하는 기술로 광학이성질체 폴리유산을 블렌드하는 방법이 있다. 광학이성질 타입의 폴리유산 소재의 블렌드가 이루어지는 경우 용융상태에서 고상 결정화가 진행되면서 결정 격자내 고분자 사슬의 평행한 패킹 및 $\text{CH}_3 \cdots \text{O}=\text{C}$ 사이의 강한 반데르발스 인력으로 인하여 최종 블렌드 소재의 열적 물성 향상이 발생하게 된다. 또한, 등은 결정화 과정의 구결정 형상을 편광 현미경으로 분석하여 보면 스테레오 콤플렉스 블렌드 시료의 경우 짧은 시간에 다량의 구결정이 형성되며, 매우 빠른 방사상 결정성장 속도를 보여준다. 즉, 단일 폴리유산 소재의 낮은 결정화 속도가 스테레오 콤플렉스화되면서 급격히 증대되게 된다.

향후 스테레오 콤플렉스 기술은 폴리유산 소재의 구조용 부품소재 응용을 위한 매우 중요한 기술이 될 것으로 예측되며, 더욱 세밀한 블렌드 연구 및 물성조절 연구가 필요할 것으로 판단된다. 또한, 동시에 D-타입 폴리유산 레진 중합 기술 또한 매우 중요한 이슈가 될 것으로

예측되며 이에 대한 대비가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

폴리유산 소재는 국내 및 전세계적으로 확산되고 있는 환경관련 규제정책과 맞물려 주목할 만한 소재로 인정되고 있고, 향후 사용량이 증가할 것으로 예상된다. 하지만, 석유계 수지 대비 상대적으로 높은 가격, 낮은 기계적 물성, 낮은 내구성 등을 극복하는 기술개발이 필요하며, 또한 비곡물 자원으로부터 유산 단량체를 확보하는 기술개발이 필요한 상황이다. 비식량계 자원을 활용한 저가 당 소스 확보기술, 유산 발효기술, 폴리유산 중합기술, 물성향상 블렌드, 컴파운딩 기술 및 부품 성형 기술 개발이 완성되는 시점에서 국내 폴리유산 소재 생산 자립화 및 다양한 부품소재 적용이 이루어 질 것으로 예상된다.

참고문헌

1. J. Regalbuto, *Science*, **325**, 822 (2009).
2. J. Lunt, *Polym. Deg. Stab.*, **59**, 145 (1998).
3. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).
4. R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, and S. N. Upadhyay, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, **45**, 325 (2005).
5. D. W. Farrington, J. Runt, S. Davies, and R. S. Blackburn, "Poly (lactic acid) fibers", in *Biodegradable and Sustainable Fibres*, Woodhead Publishing Ltd., 2005.
6. E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, *Polym. Deg. Stab.*, **80**, 403 (2003).
7. <http://www.natureworksllc.com/>.
8. M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, and J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, **13**, 70 (2001).
9. R. A. Richard and B. Kalra, *Science*, **297**, 803 (2002).
10. S. Singh and S. S. Ray, *J. Nanosci. Nanotech.*, **7**, 2596 (2007).
11. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, and K. Ueda, *Chem. Mater.*, **12**, 1456 (2003).
12. L. Jiang, J. Zhang, and M. P. Wolcott, *Polymer*, **48**, 7632 (2007).
13. V. Krikorian and D. J. Pochan, *Macromolecules*, **38**, 6520 (2005).
14. D. Zhang, M. A. Kandadai, J. Cech, S. Roth, and S. A. Curran, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12910 (2006).
15. P. X. Ma, R. Zhang, G. Xiao, and R. Franceschi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **54**, 284 (2001).
16. C. R. Kothapalli, M. T. Shaw, and M. Wei, *Acta Biomaterialia*, **1**, 653 (2005).
17. S. Zhou, X. Zheng, X. Yu, J. Wang, J. Weng, X. Li, B. Feng, and M. Yin, *Chem. Mater.*, **19**, 247 (2007).
18. S. Serizawa, K. Inoue, and M. Iji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 618 (2006).
19. E. Bodros, I. Pillin, N. Montrelay, and C. Baley, *Comp. Sci. Technol.*, **67**, 462 (2007).