

몬테칼로 기법을 이용한 반응상용화제의 미시적 구조가 비상용성 고분자 계면두께에 미치는 효과에 관한 연구

양유성 · 차국현[†]

서울대학교 공과대학 응용화학부
(2000년 3월 6일 접수, 2000년 12월 20일 채택)

Effect of Functionality of Reactive Polymers on the Interfacial Thickness of Immiscible Polymers: A Monte Carlo Simulation

Yooseong Yang and Kookheon Char[†]

School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received 6 March 2000; accepted 20 December 2000)

요 약

본 연구에서는 몬테칼로 시뮬레이션 기법 중의 하나인 bond fluctuation model(BFM)을 이용하여 섞이지 않는 고분자 계를 모사하고 반응성 고분자의 미시적 구조가 계면두께에 미치는 영향을 살펴보았다. 우선 비상용성 고분자 계에서 시뮬레이션을 통해 계면두께를 구한 후, 평균장이론으로부터 구한 계면두께와 비교해 보았을 때 시뮬레이션에서 구한 계면두께가 컸다. 이는 고분자 계면에서의 모세파 섭동(capillary wave fluctuation)현상이 발생하고 있음을 의미하며 이로 인해 시뮬레이션 결과는 계면을 완전한 2차원 평면으로 가정한 평균장 이론과 일치하지 않게 된다. 사슬의 말단에 반응기를 가진 낮은 밀도의 반응상용화제가 계면에서 반응을 시작하여 반응시간이 지남에 따라 계면에 형성되는 블록공중합체 밀도의 시간 의존성을 살펴본 결과, 한쪽 말단에 반응기가 존재하는 고분자를 포함하는 계에서, 반응초기에는 기존의 이론에서 제시한 내용과는 달리 반응초기에 반응성 고분자의 반응이 급격히 이루어졌다. 말단에 도입된 반응기의 개수를 한 개와 두 개로 달리하였을 때, 계면에서 형성되는 블록공중합체의 양을 비교한 결과, 양쪽 말단에 반응기가 있는 반응성 고분자가 계면에서 반응을 많이 했음을 알 수 있었는데, 이는 반응기 개수의 증가가 계면에서 서로 비상용인 고분자 간의 반응확률을 높임으로써 계면에서 형성된 블록공중합체의 양을 증가시키고 결국 섞이지 않는 고분자 블렌드의 물성을 향상시키는데 중요한 요인들 중의 하나인 계면두께의 증가가 이루어졌다.

Abstract – Interfacial properties between two immiscible polymers and the effect of functionality of end-functional polymers on the interfacial thickness were studied with one of Monte Carlo simulations; bond fluctuation model(BFM). We note that the interfacial thickness estimated from the mean field theory is smaller than that obtained from the BFM and the increase in the interfacial thickness for the BFM is due to the capillary wave fluctuations responsible for the interfacial instability between two inhomogeneous phases. A low concentration of reactive chains with one terminal reactive group or two reactive groups at both ends is allowed to start to react at the interface forming block as a function of time. Simulation results show that copolymer coverage at the interfacial region for the case of mono-endfunctional reactive polymers significantly increases at the initial stage of the interfacial reaction, which is different from the theoretical prediction of the linear increase of the interfacial coverage in the early stage of reaction. We also found that di-endfunctional reactive polymers are more effective than mono-endfunctional reactive polymers in forming block copolymers at the interface as well as in the increase of interfacial width that are crucial factors in improving physical properties of otherwise immiscible polymer blends.

Key words: Bond Fluctuation Model(BFM), Monte Carlo Simulation, Interface, Mono-Endfunctional Reactive Polymer, Di-endfunctional Reactive Polymer, Interfacial Thickness

1. 서 론

일반적인 고분자 블렌드는 구성 고분자 간의 비상용성으로 인해 물질이 구성 고분자의 물성보다도 떨어지는 경우가 많다. 서로 다른 고분자

의 상대적인 반발력에 관련된 내부 에너지와 고분자의 중합도와 관련된 혼합 엔트로피 때문에 길이가 긴, 화학구조가 다른 두 종류의 고분자는 높은 온도에서도 섞이지 않게 된다. 그리하여 두 물질간에 나노미터 수준의 계면이 존재하게 되고 계면 부근의 물질이 매우 취약하게 된다. 고분자계면의 성질을 조절하는 방법중의 하나는 상용화제를 투입하는 것이다. 상용화제를 넣으면 연속상 내에 분산상을 고르게 분포시키며, 형

[†]E-mail: khchar@plaza.snu.ac.kr

태학의 안정성에 의해서 물성이 지속적으로 유지되며, 두 개의 상이 접하고 있는 계면의 접착력을 향상시키고, 계면장력을 떨어뜨리게 되어 물성을 크게 향상시킨다. 이러한 상용화 방법으로는 이미 만들어진 블록공중합체나 그라프트 공중합체를 이용하여 계면을 보강하는 물리적 상용화(physical compatibilization)가 사용되어 왔는데, 최근에는 반응기를 도입하여 가공 도중에 계면에서 직접 공중합체를 형성되도록 하는 반응상용화(reactive compatibilization)가 많이 이용되고 있다[1-7].

반응상용화에 관한 직접적인 이론적 연구는 1970대의 Wilemski와 Fixman[8, 9], Doi[10, 11], 1980년대의 de Gennes[12, 13]의 연구를 토대로 하여 Fredrickson 등[14, 15]과 O'Shaughnessy 등[16, 17]이 한쪽 말단에 반응기가 있는 서로 다른 고분자의 계면반응 메카니즘과 이중 블록 공중합체의 시간의존성에 대해 연구하였다.

최근에는 이론 및 실험 연구와 병행하여 컴퓨터 모사기법을 이용하여 계면의 미세구조에 관한 정보를 얻을 수 있게 되었다. 격자 모형의 bond fluctuation model(BFM)[18, 19]이 개발되면서 고분자의 움직임을 효과적으로 기술하게 되었다. 고분자 사슬의 길이를 변화시켜가면서 시뮬레이션을 진행해 나가는 방법을 이용하여 고분자 혼합물의 상호확산과 자체확산[19]에 관한 연구와, 단일중합체 계면에서의 이중 블록공중합체의 역할에 관한 연구[20], 섞이지 않는 고분자 계의 사슬의 경직도(rigidity)에 따른 계면현상[21] 및 열역학[22] 등에 관한 연구가 이루어졌고, 최근에는 반응상용화에 관한 연구[23], 섞이지 않는 고분자 계의 계면에서 일어나는 모세파효과(capillary wave effect)[24]도 연구되었다. 이러한 전산모사방법은 실제 실험을 통해 얻기 힘든 물리적 현상을 관찰할 수 있을 뿐만 아니라, 이론에서 다루기 어려운 부분을 자세히 살펴볼 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 기존의 반응상용화제에 관한 이론 및 전산모사 연구와는 달리 하나의 고분자 사슬에 반응기의 개수를 변화시켰을 때 계면의 두께 변화 및 계면의 모세파 현상을 살펴보았다.

2. 시뮬레이션 모형 및 시뮬레이션 기법

본 연구에 적용한 3차원 BFM[18, 19]은 하나의 단량체가 단순 입방의 8개의 격자점을 차지하고 있게 된다. 그리하여, 단순 입방체 내의 각각의 격자점은 단량체의 일부분이라고 할 수 있고 이는 self avoiding walk의 조건에 부합하게 된다. 이러한 연결되어 있는 단량체 사이의 가능한 길이의 범위는 2에서 $10^{1/2}$ 이다. 이는 특정한 결합벡터만 허용함을 의미한다. 가능한 결합벡터의 집합은 $\{(2, 0, 0), (2, 1, 0), (2, 1, 1), (3, 0, 0), (3, 1, 0)\}$ 이고, 3차원 BFM의 모형을 Fig. 1에 나타내었다.

비상용 고분자 계의 경우 시뮬레이션 상자의 크기를 $20 \times 20 \times 40$ 로 하고, 고분자의 중합도를 $N=10$, 고분자 간의 상호작용을 square-well 포

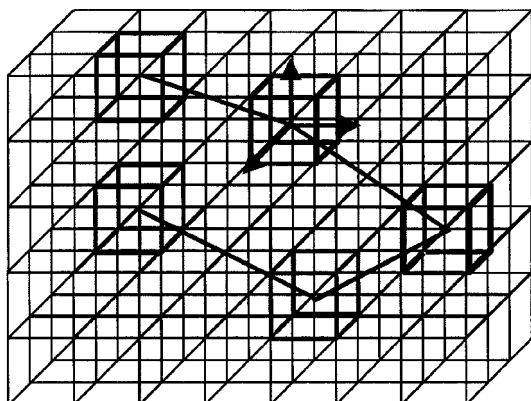


Fig. 1. Schematic illustration of three dimensional bond fluctuation model.

텐셜을 이용하여 단량체 간의 거리가 $\sqrt{6}$ [18, 19]내에서는 서로 같은 고분자 간의 상호작용력은 $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = -0.1 (= -\epsilon)$ 인 인력으로, 서로 다른 고분자 간의 작용력은 $\epsilon_{AB} = 0.1 (= \epsilon)$ 인 척력으로 하였다[20-23]. 무한한 시뮬레이션 계를 모사하기 위해 x 및 y방향으로는 주기경계조건(periodic boundary condition)을, z방향으로는 반주기경계조건(antiperiodic boundary condition)을 적용하였다.

고분자 계면에서의 반응을 시뮬레이션 하기 위하여 Müller[23]가 제시한 방법을 이용하여 $20 \times 20 \times 60$ 로 시뮬레이션 계의 크기를 잡았으며 주기경계조건을 모든 방향에 대하여 적용하였다. 우선 이성분계 고분자 사슬 블렌드의 초기화를 위하여 300,000 Monte Carlo step (MCS; 1 MCS는 모든 단량체가 평균적으로 한번 움직였을 때를 의미)을 거쳤고, 이렇게 하여 얻은 평형상태의 단일 중합체 중 임의로 반응기를 갖는 고분자를 선택하고 계면에서의 반응을 시작하게 하였다. 높은 분자량의 고분자의 경우는 대개 확산이 지배적인 계면 반응을 하게된다. 이러한 확산이 지배적인 계면 반응은 단량체의 반응 메카니즘의 세세한 부분에 영향을 받지 않으며, 특히 포획 반경과 반응확률에 무관하게 된다[15-17, 23]. 따라서 길이가 짧은 고분자 사슬을 시뮬레이션에서 다룰 때는 확산이 지배적인 반응을 구현하기 위하여, 단위시간당 단량체 반응확률 Q 및 포획 반경은 큰 값을 필요로 하게 된다. 그리하여 만일 반응기를 함유한 고분자 사슬의 끝이 포획반경 $\sqrt{6}$ 안에 들어오면 반응고분자는 AB 블록공중합체를 순간적이고 비가역적으로 형성하도록 한다[23].

3. 결과 및 토론

3-1. 비상용 고분자 계의 전산모사 및 계면 모세파 섭동현상

Fig. 2는 앞에서 언급한 바와 같이 시뮬레이션 상자의 크기를 $L \times L \times D$ ($L=20, D=40$)로 하여 시뮬레이션 상자에서 고분자의 무게중심의 z좌표가 $D/2$ 보다 작으면 A 단일중합체로, $D/2$ 보다 크면 B 단일중합체인 고분자 계의 밀도분포이다. 앞서 언급한 대로 시뮬레이션 상자의 x 및 y방향과는 달리 z방향으로는 반주기 경계조건을 사용하였다. 반주기 경계조건이 의미하는 내용은 A 단일중합체의 일부가 시뮬레이션 상자의 왼쪽으로 빠져나가면 B 단일중합체로 형태를 변화시켜 상자의 오른쪽으로 들어가게 하고, B 단일중합체의 일부가 시뮬레이션 상자 오른쪽으로 빠져나간 경우, A 단일중합체로 형태를 변화시켜 상자의 왼쪽

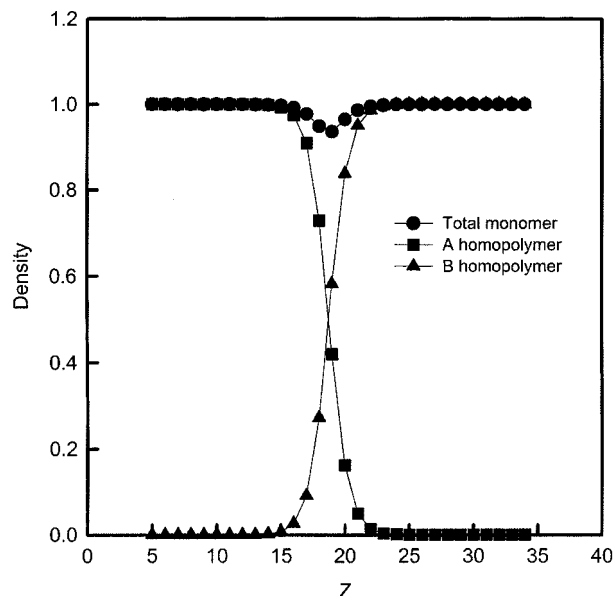


Fig. 2. Density profiles of immiscible A and B homopolymers across the interface with $\Phi=0.5$ and $\epsilon_{AB}=0.1$.

으로 들어가게 한다는 것이다.

비상용성 고분자 계를 모사하는데 있어서 이러한 경계조건을 사용하는 이유는 A 및 B 두 가지 단일중합체의 길이와 구조 등이 같은 완전한 대칭적 화합물에 적합하기 때문인데 이러한 경계조건을 사용함으로써 단지 하나의 계면을 형성시킴과 동시에 A 및 B 사슬이 접할 수 있는 외부적 요인을 제거해 주는 효과를 가져온다[24]. 그리고 고분자 용융계를 효과적으로 다루기 위하여 고분자의 전체 밀도를 $\Phi=0.5$ 로 하였고[20-24], 서로 다른 고분자 간의 상호작용력 ϵ 과 Flory-Huggins 변수인 χ 는 $\chi=2\epsilon z_c$ [22]의 관계에 있다. 여기서 z_c 는 단량체 사이의 접촉수(contact number)를 의미하는데, $z_c=2.10+2.80/N^{1/2}$ [25]으로 고분자의 길이에 반비례하는 형태로 나타난다. 본 시뮬레이션에서 사용한 $N=10$, $\epsilon=0.1$ 를 이용하면 Flory-Huggins 변수 $\chi=0.6$ 이 되고, 이 값은 Müller 등[26]이 제시한 시뮬레이션에서의 Strong Segregation Limit(SSL)의 범위에 들어간다고 할 수 있다.

이러한 비상용성 고분자 계의 시뮬레이션 조건을 가지고 BFM을 이용하여 시뮬레이션을 시작하여 300,000 MCS이 지난 후의 고분자 계면 구조를 살펴보았다. Fig. 2의 A 및 B 단량체의 밀도분포는 Helfand 등[27, 28]이 제시한 이론처럼 A 및 B 고분자 사슬 각각의 계면부근에서의 밀도분포가 tanh의 형태를 나타내고 있으며, 사슬의 압축성 효과(compressibility effect)가 계면이 위치한 $z=20$ 주위에 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한, Fig. 3에 나타내었듯이 고분자 사슬 말단효과를 고려한 평균장 이론[29]에서 얻은 계면두께(w), $w=w_0(1+\alpha 2/\chi N)$ (N 은 중합도, χ 는 서로 다른 고분자 사이의 상호작용 인자, w_0 는 중합도가 무한히 커졌을 때의 계면두께, α 는 양의 상수), $w=2.06$ 보다 시뮬레이션 결과를 이용하여 사슬의 밀도분포를 tanh의 형태에 맞추어 보았을 때의 계면두께, $w=2.92$ 이 더 큼을 알 수 있다. 이러한 실제 고분자 사슬 시뮬레이션 경우의 계면두께 증가의 근본적인 이유는 계면 근처에서의 통계적인 섭동(fluctuation)현상 때문이다. 이는 최근에 Werner 등[24]이 몬테칼로 시뮬레이션을 통하여 얻은 비상용성 고분자 계의 계면두께가 앞서 언급한 평균장 이론을 이용하여 얻은 계면두께에 비해 1.5배 정도의 증가가 보인다는 결과와 상응하는 결과라고 할 수 있다. 이는 결국 연속적인 두 개의 다른 상이 서로 접해있는 경우, 이 계가 열적 평형상태에 이르게 되면서 계면주위에 발생하는 장파장의 모세파 섭동(capillary wave fluctuation)이 계면두께 증가를 가져온 주된 요인이라 할 수 있다[24].

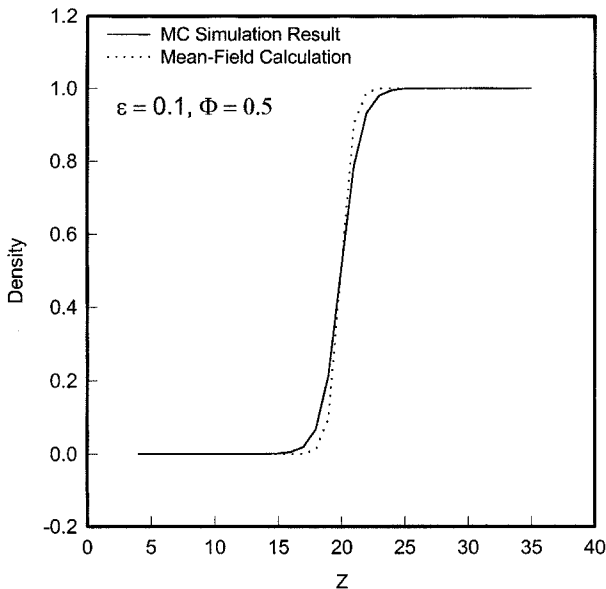


Fig. 3. Comparison of interfacial profiles between mean-field calculation and Monte Carlo simulation.

3-2. 반응성 고분자의 계면반응 및 반응기 개수에 따른 계면두께의 변화

서로 다른 고분자 간의 상호작용 에너지가 0.1인 비상용 고분자 계에서 말단에 반응기를 포함한 고분자를 선택한 후 계면에서 반응을 시켰을 때, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 계면에서 반응을 통하여 형성된 블록공중합체가 MCS에 따라서 증가하고 있음을 알 수 있다. 한쪽 말단에만 반응기가 있고 낮은 농도($\rho_0=1/240$)의 반응성 고분자를 포함하는 계의 경우, 반응초기에는 반응이 급격히 이루어진 후 시간이 지남에 따라서 반응속도가 점차 감소함을 보인다. 이는 계면에서 한쪽 말단에만 반응기를 갖는 반응성 고분자의 반응이론[15]에서 반응초기에 공중합체의 계면밀도가 선형($\sigma(t)-t$, σ 는 반응을 통해 형성된 이중 블록공중합체의 밀도)으로 서서히 증가한다는 것과는 달리 반응이 급격하게 일어나고 있음을 알 수 있으며, 본 연구에서는 Müller[23]가 시뮬레이션을 통하여 보고한 결과와 일치하고 있다. 이러한 반응초기의 시뮬레이션 결과와 이론으로부터 얻은 값의 차이는 크게 두 가지 요인으로 해석될 수 있다. 첫번째로 생각할 수 있는 것은 고분자의 말단부분이 갖는 높은 자유도로 인하여 계면근처에 사슬의 말단이 밀집하게 되고 이로 인하여 초기의 반응속도는 빠르게 된다는 것이다. 또 다른 요인으로는 이론에서 가정한 반응성 고분자의 낮은 밀도조건($\rho_0 \ll 1$)[15]인데 시뮬레이션의 경우 이러한 조건을 충분히 만족시키지 못했기 때문이라 할 수 있다[23].

Fig. 4에서 한쪽 말단에만 반응기가 있는 고분자 계와 사슬의 양쪽 말단에 반응기가 있는 고분자 계의 블록공중합체의 계면 밀도를 비교해보면, 반응기가 한 개인 고분자 계에서는 반응이 활성화 될 때까지 반응이 일어나지 않는 부분이 있으나 양쪽 말단에 반응기가 있는 고분자를 포함하는 계의 경우는 반응초기의 시간영역에서 그러한 부분이 나타나고 있지 않다. 또한 같은 반응시간 동안, 계면에서 반응한 고분자의 개수를 기준으로 계산된 계면근처의 블록공중합체의 밀도를 한쪽 말단에만 반응기가 있는 고분자와 양쪽 말단에 반응기가 있는 고분자의 경우를 비교하여 볼 때 반응기의 개수가 많아질수록 블록공중합체의 밀도도 더욱 커지고 있다. 이는 계면에서의 반응동력학이 반응성 고분자의 반응기 개수에 의존하고 있다는 사실을 보여주는 결과이다.

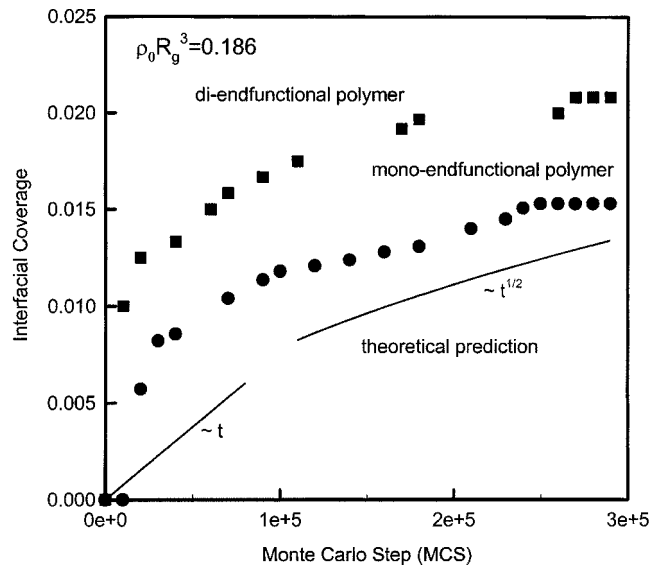


Fig. 4. Time dependence of copolymer concentration at the polymer interface for $\rho_0=1/240$, $N=10$ and $\epsilon=0.1$. Filled circles denote the simulation data for the mono-endfunctional reactive polymer system while filled squares correspond to the di-endfunctional reactive polymer system. Solid lines represent the theoretical prediction of copolymer coverage in both initial and intermediate reaction regimes.

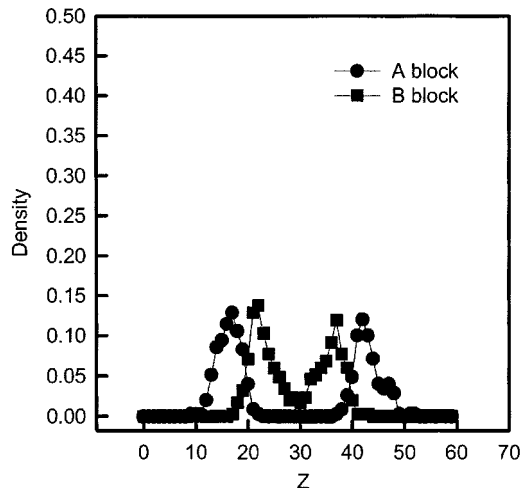


Fig. 5. Density profiles of block copolymers formed at the polymer interface in a reactive system containing mono-endfunctional reactive polymers after 300,000 Monte Carlo steps.

Fig. 5에서는 고분자의 말단에 반응기가 하나인 반응성 고분자 계의 경우 반응을 시작하여 300,000 MCS의 시간이 지난 후에 반응을 통하여 얻어진 AB 이종 블록공중합체의 밀도 분포를 나타내 주고 있다. 섞이지 않는 고분자계의 시뮬레이션과는 달리 반응을 하나의 계에서 관찰하기 쉽게 하기 위해서 z방향으로 주기경계조건을 사용하였다. 이러한 경우, 계면이 시뮬레이션 상자 안에 두 개가 생기게 때문에 공중합체가 형성되는 지점이 $z=20$ 인 지점과 $z=40$ 인 지점에서 나타나고 이종 블록공중합체를 함유한 비상용 고분자 계의 블록공중합체 밀도분포와 유사하게 A 블록부분은 A 단일중합체쪽으로, B 블록은 B 단일중합체 방향으로 뻗어나가고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 양쪽 말단에 반응기가 두 개인 반응성 고분자 계에서 반응을 시작하여 300,000 MCS가 지난 후, 반응을 통해 성립된 블록공중합체의 밀도분포이다. Fig. 5와 마찬가지로 두 개의 계면근처에서 블록 공중합체가 형성되어 A블록은 A 단일중합체쪽으로, B블록은 B 단일중합체쪽으로 공중합체 각각의 블록이 화학적 성질이 같은 단일중합체 방향으로 뻗어 나간다. Fig. 5와 6을 통해 형성된 블록공중합체의 양을 비교하여 볼 때, 생성된 공중합체의 양이 반응기의 개수에 비례하여 증가함을

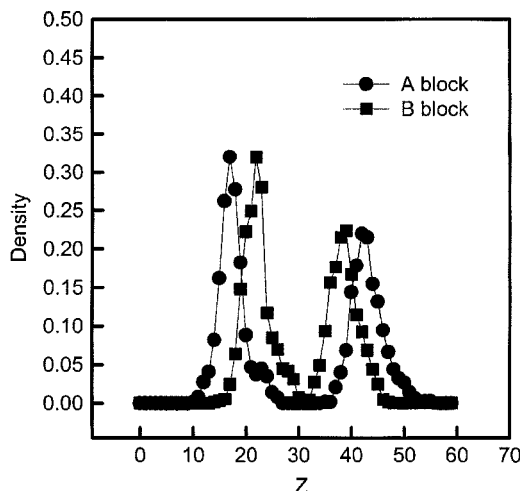


Fig. 6. Density profiles of block copolymers formed at the polymer interface in a reactive system containing di-endfunctional polymers after 300,000 Monte Carlo steps.

Table 1. Comparison of interfacial thickness between mono-endfunctional reactive polymer and di-endfunctional reactive polymer system(the interfacial thickness obtained from the Monte Carlo simulation of 800,000 MCS after reaction starts)

Number of end-functional group	Interfacial width		% Increase
	Before reaction	After reaction	
Mono-	2.92	3.43	17.8
Di-	2.92	4.04	38.5

알 수 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 반응기의 개수가 계면반응에 중요한 역할을 하고 있다는 사실이다.

마지막으로 반응성 고분자의 반응기 개수가 비상용 고분자 계면 두께에 미치는 효과를 알아보기 위해 한쪽 말단에 반응기가 있는 고분자 계와 양쪽 말단에 반응기가 있는 고분자 계의 계면두께를 비교하였다. 앞서 언급한 계면두께를 구하는 방법을 이용하면, Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 사슬의 양쪽 끝에 반응기를 갖는 고분자의 경우, 반응 전후의 계면 두께의 증가가 사슬의 한쪽 끝에 반응기가 있는 고분자를 포함하는 계의 반응 전후의 계면두께의 증가에 비해 큼을 알 수 있다. 이러한 결과를 살펴 볼 때, 앞서 살펴본 반응동력학과 계면에서 형성된 블록공중합체의 양과 마찬가지로 계면두께 또한 반응기 개수에 의존하고 있음을 알 수 있는데, 이는 한쪽 말단에만 반응기가 있는 고분자가 계면에서 한 개씩 반응할 수 있는 확률보다 반응기가 두 개인 고분자의 한쪽 말단이 반응을 하여 계면에 흡착된 후 흡착되지 않은 나머지 말단의 반응 확률을 높임으로써 앞서 언급되었던 결과를 나타낸다고 할 수 있다. 결국 반응기가 두 개인 반응성 고분자를 포함하는 경우가 고분자의 기계적물성에 중요한 영향을 주는 계면두께 향상에 우수한 효과가 있다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 몬테칼로 방법을 이용하여 비상용 고분자 계를 전산모사하고 반응성 고분자의 반응기 개수에 따른 계면두께의 변화를 살펴 보았다. 우선 섞이지 않는 A 및 B 고분자 계에서 계면을 완전한 2차원 평면으로 가정 한 평균장이론[27-29]에서 얻어진 계면의 두께가 몬테칼로 시뮬레이션을 통하여 얻은 계면두께보다 작다는 사실을 확인하였다. 이는 두 가지의 연속상이 계면으로 나누어져 있을 경우, 계의 열적 평형상태에 이르는 동안 계면근처에서 모세파 섭동(capillary wave fluctuation)현상[24]으로 알려진 통계적인 섭동현상으로 인해 계면이 2차원 평면이 아닌 불규칙한 형태를 보이게 되며 이로 인하여 실제 고분자 계와 유사한 시뮬레이션에서 구한 계면두께가 더욱 커지게 된다. 앞으로 이러한 전체적인 계면두께의 증가와 더불어 실제적인 계면 섭동현상을 관찰해 보기 위해서는 2차원 평면인 계면이 시간의 경과와 더불어 극부적으로 어떻게 변화하는지에 대해 더 많은 고찰이 필요할 것으로 생각된다.

서로 잘 섞이지 않는 고분자의 계면에 두 고분자와 어느 정도 상용성을 가지는 제3의 고분자를 넣어 계면을 보강시키는 상용화 방법 중 반응기를 가지고 있는 고분자 계를 전산모사한 결과, 반응기가 사슬의 말단에 한 개인 고분자 계에 대한 이론[15]에서 제시한 것과 달리 반응초기에 계면에서 형성된 블록공중합체의 밀도가 비선형적으로 급격하게 증가하였는데 이는 시뮬레이션 상의 제약조건과 이론적 가정의 불일치의 결과[23]라 할 수 있다.

또한 반응기 개수에 따른 계면 두께 변화를 살펴보았는데 같은 반응 초기에서 같은 시간간격을 두고 계면에서 형성된 블록공중합체의 양을 비교하여 본 결과, 한쪽 말단에 반응기가 있는 고분자 계에서는 사슬의 양쪽 말단에 반응기가 있는 고분자 계와는 달리 반응이 초기에 일어나

지 않는 부분이 나타났다. 그리고 같은 시간간격을 두고 반응을 통하여 형성된 블록공중합체의 양과 반응 전후의 계면두께의 증가 또한 반응기의 개수에 의존함을 확인하였다. 이는 반응기 개수의 증가가 계면에서 반응할 수 있는 확률을 높임으로써 계면 반응의 정도를 향상시켰을 뿐만 아니라 반응을 통하여 형성된 블록공중합체로 인한 계면의 두께 증가가 이루어졌음을 알 수 있었다.

사용기호

N	: degree of polymerization
x	: x-axis of a simulation box
y	: y-axis of a simulation box
z	: z-axis of a simulation box
Q	: reaction probability per unit time [s ⁻¹]
L	: length of simulation box in the x or y direction [m]
D	: length of simulation box in the z direction [m]

그리스 문자

ϵ_{AA}	: dimensionless interaction energy between two A monomers
ϵ_{BB}	: dimensionless interaction energy between two B monomers
ϵ_{AB}	: dimensionless interaction energy between A and B monomers
ϵ	: dimensionless system interaction energy
Φ	: volume fraction of total polymers in a simulation box
χ	: Flory-Huggins interaction parameter
z_c	: contact number between monomers
ω	: interfacial width [m]
ϵ_0	: interfacial width in the strong segregation limit [m]
α	: positive constant
ρ_0	: number density of reactive polymers [m ⁻³]
σ	: block copolymer interfacial coverage [m ⁻²]

참고문헌

1. Lee, Y. and Char, K.: *Macromolecules*, **27**, 2603(1994).
2. Lee, Y. and Char, K.: *Macromolecules*, **31**, 7901(1994).

3. Norton, L. J., Smigolova, V., Pralle, M. U., Hubenko, A., Dai, K. H. and Kramer, E. J.: *Macromolecules*, **28**, 1999(1995).
4. Sundararaj, U. and Macosko, C. W.: *Macromolecules*, **28**, 2647(1995).
5. Orr, C. A., Adedeji, A., Hirao, A., Bates, F. S. and Macosko, C. W.: *Macromolecules*, **30**, 1243(1997).
6. Lyu, S., Cernohous, J. J., Bates, F. S. and Macosko, C. W.: *Macromolecules*, **32**, 106(1998).
7. Guegan, P., Macosko, C. W., Ishizone, T. and Nakahama, S.: *Macromolecules*, **27**, 4993(1994).
8. Wilemski, G. and Fixman M.: *J. Chem. Phys.*, **58**, 4009(1973).
9. Wilemski, G. and Fixman M.: *J. Chem. Phys.*, **60**, 866(1974).
10. Doi, M.: *Chem. Phys.*, **9**, 455(1975).
11. Doi, M.: *Chem. Phys.*, **11**, 107 and 115(1975).
12. de Gennes, P. G.: *J. Chem. Phys.*, **76**, 3316(1982).
13. de Gennes, P. G.: *J. Chem. Phys.*, **76**, 3322(1982).
14. Fredrickson, G. H.: *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3444(1996).
15. Fredrickson, G. H. and Milner, S.: *Macromolecules*, **29**, 7386(1996).
16. O'Shaughnessy, B. and Sawhney, U.: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3444(1996).
17. O'Shaughnessy, B. and Sawhney, U.: *Macromolecules*, **29**, 7230(1996).
18. Carmesin, I. and Kremer, K.: *Macromolecules*, **21**, 2819(1988).
19. Deutsch, H. P. and Binder, K.: *J. Chem. Phys.*, **94**, 2294(1991).
20. Werner, A., Schmid, F., Binder K. and Müller, M.: *Macromolecules*, **29**, 8241(1996).
21. Schmid, F. and Müller, M.: *Macromolecules*, **28**, 8639(1995).
22. Müller, M., Binder, K. and Oed, W.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2369(1995).
23. Müller, M.: *Macromolecules*, **30**, 6353(1997).
24. Werner, A., Schmid, F., Müller, M. and Binder, K.: *J. Chem. Phys.*, **107**, 8175(1997).
25. Müller, M. and Binder, K.: *Macromolecules*, **28**, 1825(1995).
26. Müller, M. and Schick, M.: *J. Chem. Phys.*, **105**, 8885(1996).
27. Helfand, E. and Tagami, Y.: *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592(1972).
28. Helfand, E. and Tagami, Y.: *J. Chem. Phys.*, **57**, 1812(1972).
29. Broseta, D., Fredrickson, G. H., Leibler, L. and Helfand, E.: *Macromolecules*, **23**, 132(1990).