

Paul J. Flory와 고분자과학

- 2. 씨이터 조건과 회전이성질상태 이론의 형성 -

하 창 식

1. 서 론

지난 호에서¹ 플로리의 삶과 축합중합이론의 형성과정에 대해 살펴보았다. 이번 호에서는 플로리로 하여금 노벨상을 수상하게 한 고분자과학에서 가장 기념비적인 업적에 해당하는 씨이터 조건 혹은 플로리 조건이라고 부르는 업적과 노벨상 수상 전후에 새롭게 발전시킨 통계열역학적인 방법을 활용한 회전이성질 상태이론의 형성과정에 대해 살펴보려고 한다.

2. 씨이터 조건의 확립

지난 호에서¹ 언급한 바와 같이 캐로더스의 급작스런 죽음으로 말미암아 플로리는 듀폰을 떠나 신시네티 대학으로 옮겨 고분자과학 분야의 기초연구분야에 몰두하게 된다. 통계열역학과 수학에 관한 탁월한 능력을 바탕으로 고분자 중합동역학 연구 뿐만 아니라, 고분자 용액의 열역학과 점도에 관한 연구를 계속하여, 이른바 플로리식을 발표하게 된다.

플로리교수는 1941년 자신이 도출한 고분자용액에 관한 열역학적인 식과, 거의 같은 시기에 후긴스(Huggins)가 도출한 식이 우연히도 일치하는 것을 알았다.²

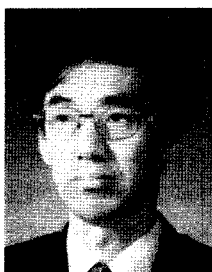
플로리는 1941년 6월 20일 뉴욕주 이타카(Ithaca)에서 개최된 월드 디 브란코프트(Wilder D. Brancoft) 콜로이드 심포지움에서 후긴스가 같은 내용의 논문을 발표했을 때 자신의 이론이 후긴스가

발표한 이론과 동일함을 발견하였다. 그는 1941년 7월 14일 접수되어 *J. Chem. Phys.*에 발표된 논문과³ 1941년 10월 15일 접수되어 *J. Chem. Phys.*에 발표된 논문에서⁴ 그 내용을 다음과 같이 밝히고 있다.

아주 최근에 후긴스는 이 경우와 유사한 관계식을 유도하였다.³

최근에, 이 모델에 대한 통계열역학적인 정량분석을 후긴스와 필자는 독립적으로 유도하였다.⁴

플로리의 1941년 7월 14일 접수되어 1941년 *J. Chem. Phys.*에 발표된 논문에선³ 역시 같은 호수(Vol. 9)에 게재된 후긴스의 논문을 인용하고 있다. 후긴스는 1941년 *J. Chem. Phys.*와⁵ 1942년에 *Ann. N. Y. Acad. Sci.*에⁶ 관련 논문을, 플로리는 1942년 *J. Chem. Phys.*에 관련 논문(고분자용액의 열역학(Thermodynamics of High Polymer Solutions))을 계속 발표하였다.⁴ 그리고, 1944년 *J. Chem. Phys.*에 발표된 논문, “불균일계 고분자와 그



하창식

1978 부산대학교 화학공학과(공학사)
1987 한국과학기술원 화학공학과(공학박사)
1988~ 미국 신시네티 대학교 재료공
1989 학과 방문연구
1997~ 미국 스탠포드 대학교 화학공
1998 학과 방문연구
1982~ 부산대학교 고분자공학과 교수
현재

Paul J. Flory and Polymer Science(II)-Evolution of Theta Condition and Rotational Isomeric State Theory
부산대학교 고분자공학과(Chang-Sik Ha, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

용액의 열역학(Thermodynamics of Heterogeneous Polymers and Their Solutions)”의⁷ 각주를 통해 후긴스 논문과의 약간의 이론적 해석상의 차이도 있으나, 거의 대수롭지 않음을 설명하고 있다.

후긴스의 처리방식은 필자의 방법과는 약간 다르긴 하지만 열(heat) 항 이외에 다른 항을 포함하는 화학포텐셜(chemical potential), μ 를 이론적으로 다룬 것이었다. 그러나, 필자의 의견으로는, 관찰된 활동도를 구하기 위해 필요한 화학포텐셜과 온도계수로부터 구한 $\Delta H_1/RT$ 값 사이의 차이와 비교하면 이 방법상의 차이는 대수롭지 않은 것이었다.⁷

그런데, 고분자의 용액 점도에 관한 연구는 고분자과학의 창시자인 스타우딩거가 고분자의 존재를 예견하는 중요한 실험적 증거로서 연구하였기 때문에 당시 학자들의 공통된 관심사였다고 판단된다. 그 증거로 고분자과학에서 가장 중요한 이론적 근거의 하나인 마크-호윈크(Mark-Howink)식이 스타우딩거식의 오류를 보정하기 위해 연구되어 이 시기에 확립되었으며, 쿤(Kuhn) 등 당시의 저명한 학자들이 모두 이 문제에 매달렸음이 당시 발표된 논문들을 분석하면 쉽게 알 수 있다.⁸

후학들이 플로리 조건이라고 부르기도 하는 플로리의 씨이터 조건은 이러한 고분자 용액 물성연구의 도중에 확립된 고분자물리화학 특히 용액이론에서 중요한 개념이다. 이 씨이터 조건의 발견의 탁월성은 노벨화학상의 직접적인 이유가 되었다. 노벨수상식에서 선정이유를 밝히는 수상발표문은 다음과 같이 되어있다.

이들 분자들에 대한 이론을 발전시키는 것이 상당한 어려움을 내포하고 있음을 누구나 인식할 수 있다. 그것이 팽창된 형태이든 코일 형태이든, 사슬 그 자체의 형태는, 설명하기가 쉽지않은 성질의 것이다. 이럴 때 통계적 기술이 요구되는데 플로리 교수는 이러한 이론을 발전시키는데 주요한 공헌을 하였다. 그러나 문제는 간단하지가 않다. 각기 다른 용매에서의 다른 분자들을 어떻게 비교할 수 있을 것인가? 사슬 분자가 다른 용매에 녹게 되면 용액속에서의 인력이나 반발력 사이의 상호작용에 따라, 각각 다른 정도로 코일 형태가 된다. 양용매(good solvent)에서는 사슬분자는 팽창된다. 그와는 대조적으로 빈용매(poor solvent)에서는 사슬분자들은 매우 얹혀있는 코일 형태가 될 것으로 예상된다. 플로리교수는 만일

양용매에서 팽창된 형태로 있는 사슬분자의 용액을 천천히 냉각시키면 그 사슬분자들은 점차 코일 형태로 변화하여 마침내는 더 이상 녹지않게 된다는 것을 보여주었다. 따라서, 인력과 반발력이 같아지는 어떤 온도가 존재하게 되는데, 이 온도에서는 분자들의 물성을 특정짓는데 사용할 수 있는 일종의 표준조건을 가정할 수 있다. 플로리교수는 이 온도를 theta 온도라고 정의하였다. 실제기체의 경우 이상기체방정식을 따르는 그에 대응하는 온도가 존재하는데 이 온도는 기체법칙을 발견한 로버트 보일(Robert Boyle)의 이름을 따라 보일 온도라 불리운다. 유추적으로 고분자에 있어 theta온도는 종종 플로리 온도라고 불리운다.⁹

이 씨이터 조건은 고분자, 특히 유연한 고분자 사슬의 거동을 해석하는데 결정적인 중요성을 갖는다.¹⁰

제 2차세계대전의 발발과 전후 고분자신소재에 대한 산업적연구의 필요성이 증대되자 플로리는 엡소와 굿이어에서 일을 하게 된다. 폴리이소부틸렌의 고유점도와 분자량에 대한 연구를 계속하면서 1949년 처음으로 어떤 온도에서 고분자와 용액간의 상호작용이 거의 없음을 알게 된다. 1949년 *J. Phys. Colloid Chem.*에 발표된 논문에 처음으로 이에 관한 내용이 포함되어 있다.¹¹ 이때만 해도 아직 플로리 조건에 대한 완전한 개념은 확립되지 않은 것으로 보인다. 코넬대학으로 자리를 옮겨, 이 문제에 대해 집중적으로 연구하여 1950년부터 1957년에 이르기까지 계속해서 그 개념이 조금씩 정립되어진 것으로 판단된다. 1950년 *J. Chem. Phys.*에 발표된 논문¹²(희박용액의 통계역학(Statistical Mechanics of Dilute Solutions: II.; 1950년 5월 1일 접수)엔 배제부피(excluded volume) 용어가 등장하며, 이 배제부피가 0이 되는 조건이 존재함을 밝히고 있다. 또한, 같은 해 *J. Polym. Sci.*에 letter형태로 발표된 논문(고유점도로부터 구한 분자의 입체배열과 열역학적 파라미터(Molecular Configuration and Thermodynamic Parameters from Intrinsic Viscosities))(1950년 9월 25일 접수)을¹³ 보면, 씨이터 조건이란 용어가 등장하며, 제2비리알 계수(second virial coefficient)가 0이 되는 것으로 설명하고 있다.

이 씨이터 조건 이론의 확립엔 당시 굿이어의 동료연구원이었던 T.G. 폭스(Fox) 2세의 공헌이 컸

는데, 폭스와 플로리는 1950-1951년 2년간 발표된 4편의 논문에서 씨이터 온도를 임계 상용성 온도(critical miscibility temperature)로 명명하고, 그에 대한 이론적 분석을 하고 실험으로 검증하였다. (고유 점도에 관하여(Treatment of Intrinsic viscosities)(*J. Amer. Chem. Soc.*, 1951)¹⁴; 여러 용매에서의 폴리이소부틸렌의 고유점도-온도 상관관계(Intrinsic Viscosity-Temperature Relationships for Polyisobutylene in Various Solvents) (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1951)¹⁵; 폴리스티렌의 고유점도 관계(Intrinsic Viscosity Relationships for Polystyrene). (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1951)¹⁶; 폭스 2세 다음의 공동연구자인 H. L. 와그너(Wagner)는 1951년 7월 3일 접수되어 *J. Amer. Chem. Soc.*에 플로리와 공동으로 발표한 논문에서 씨이터 온도를 '임계상용성온도'로 명명하고 있고(천연고무와 구타페르카의 분자크기(Molecular Dimensions of Natural Rubber and Gutta Percha)),¹⁷ 1951년 12월 5일 접수되어 L. 만텔케른과 공동연구하여 역시 *J. Amer. Chem. Soc.*에 접수된 논문엔 이상 거동(ideal behavior)을 보이는 특성온도(characteristic temperature)로 명명하고 있다.¹⁸(셀룰로오스 트리에스터의 분자 크기(Molecular Dimensions of Cellulosic Triesters.)) 이 논문에서 '흐트리지지 않은 말단 대 말단 거리(unperturbed end-to-end dimension)'의 용어가 등장한다. 이 논문에서는 '임계 상용성 온도'라는 용어는 사용되고 있지 않다. 다음 1952년 2월 6일 접수되어 역시 *J. Amer. Chem. Soc.*에 게재된 논문엔¹⁹ 다시 '임계상용성 온도'란 용어가 등장하고 있다(폴리디메틸실록산의 분자 크기(Molecular Dimensions of Polydimethylsiloxane)).

1952년 4월 17일 접수되어 역시 *J. Amer. Chem. Soc.*에 발표된 논문엔²⁰ (공동연구자 A. R. Shultz) '순간 비상용성 온도(incipient immiscibility temperature)'란 용어가 사용되고 있다(고분자-용매계의 상 평형(Phase Equilibria in Polymer-Solvent Systems)). 1952년 5월 26일 접수되어 *J. Polym. Sci.*에 발표된 논문에 처음으로 '씨이터 온도'란 용어가 '이상 용액(ideal solution)' 용어와 함께 등장한다(고분자 용액의 고유점도의 분자량 의존성(Molecular Weight Dependence of the Intrinsic Viscosity of Polymer Solution)).²¹ 이 단계에서 거의 플로리 조건에 대한 이론적 확립이 끝난

것으로 판단되는 것은 1952년 11월 18일 접수되어 *J. Polym. Sci.*에 발표된 논문과²² 1953년 4월 20일 *J. Amer. Chem. Soc.*에 보고된 논문에서²³ 각각 '이상 용매' (고분자 용액의 고유점도의 분자 의존성 II (Molecular Weight Dependence of the Intrinsic Viscosity of Polymer Solution : II)).와 '임계 상용성 온도'(고분자 용액의 상평형 II. 임계상용성 데이터의 열역학적 상호작용 파라미터(Phase Equilibria in Polymer-Solvent Systems II. Thermodynamic Interaction Parameters from Critical Miscibility Data)); 이 논문에서 많은 고분자/용매 쌍의 씨이터 온도 데이터를 발표함)란 용어가 사용될 뿐, 1953년 5월 28일 이후 접수논문에선 '씨이터 온도' 혹은 '씨이터 포인트(point)'의 용어가 본격 사용되기 시작하기 때문이다. (이를테면, 다음과 같은 논문들을 예로 들 수 있다; 희박고분자 용액의 통계역학 V. 희박용액으로부터의 열역학적 상호작용 파라미터(Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solutions: V. Evaluation of Thermodynamic Interaction Parameters from Dilute Solution Measurements (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1953)²⁴; 고분자-용매계의 상평형: III. 삼성분계(Phase Equilibria in Polymer-Solvent System : III. Three-Component Systems.)(*J. Amer. Chem. Soc.*, 1953)²⁵

특히 1953년 7월 20일 접수되어 *J. Polym. Sci.*에 수록된 논문에 '씨이터 포인트'란 용어가 등장하고 있다.(고유점도와 분자크기 상관성(Molecular Dimensions in Relation to Intrinsic Viscosities))²⁶ 1954년 4월 19일 접수되어 *J. Phys. Chem.*에 수록된 논문(고분자전해질의 고유점도:폴리 아크릴산(Intrinsic Viscosities of Polyelectrolytes: Poly(acrylic acid)) 엔 정확하게 오늘날 우리가 정의하고 있는 바와 같이 '씨이터 포인트' 용어가 사용되고 있고, 이상성의 조건이 성립되는 조건(at which this condition of ideality holds)라고 명확히 정의를 내리고 있다.²⁷ 이후 '씨이터 포인트'에 대한 1955년의 *J. Polym. Sci.*(젤라틴의 분자 입체배열(Molecular Configuration of Gelatin))와²⁸ 1957년의 *J. Polym. Sci.*에 발표된 논문(중간 농후 용액의 삼투압(Osmotic Pressures of Moderately Concentrated Polymer Solutions))엔²⁹ '임계상용성 온도', '순간 비상용성 온도'란 용어 대신 '씨이터 포인트' 용어만이 사용되고 있다. 따라서, 오늘날 우리가 사용되고 있는 플로리 조건 즉 '씨이터 포인트'는 1950

년부터 플로리가 기본이론을 제창하고 그와 그 동료들이 1954년까지 4년간에 걸쳐 확립한 것으로 추정할 수 있다. 이를테면, 1961년도에 발표된 고유점도 측정을 통한 폴리에틸렌 사슬 형태의 온도계수 (Temperature Coefficient of the Polyethylene Chain Conformation from Intrinsic Viscosity Measurements)란 제목의 논문에서³⁰ ‘씨이터 온도’의 용어가 본격적으로 사용되고, 1964년에 미국화학회지 (*J. Amer. Chem. Soc.*)에 발표된 논문,³¹ 폴리디메틸실록산 사슬의 입체형태 II. 호트리지지 않은 분자 크기와 특정 용매 효과 (Configuration of the Poly(dimethylsiloxane) Chain II. Unperturbed Dimensions and Specific Solvent Effects),에서는 완전히 ‘씨이터 조건’이 정립이 되어 다음과

같이 서술하고 있다.

부피가 0이 되는 용매의 조성과 온도를 ‘씨이터 포인트’라고 정의하는데 이는 어떤 기체의 보일 온도와 전적으로 유사된다. 이 조건을 만족하는 매체를 ‘씨이터-용매’라고 명명한다.³¹

이 논문에서는 ‘씨이터 조건’이란 용어도 역시 사용되고 있다.

이상에서 고찰한 씨이터 조건의 성립과정과 그에 관련된 주요논문을 도표화하면 다음과 같다(표 1).

플로리교수가 고분자 용액이론으로 초기에 발표한 논문은 플로리교수의 단독논문으로 되어 있는데 이 논문을 보면 플로리교수의 탁월성을 알 수 있다.

표 1. Theta Condition 확립의 시간적 발전과정

발표연도	공동 연구자	비 고	논문접수일자	문헌번호
1941	PJF	Thermodynamics of High Polymer Solutions 논문에서 고분자용액에 대한 Flory식의 최초 제안 (M. L. Huggins식에 대한 문헌 인용 (Huggins(<i>J. Chem. Phys.</i> , 9 , 440 (1941) 인용)	1941. 7. 14	3
1942	PJF	Thermodynamics of High Polymer Solutions 논문에서 고분자용액에 대한 Flory식의 적용 (1941. 6. 20 개최된 Colloid Symposium에서 같은 내용의 Huggins식 발표를 최초 확인한 사실을 언급함) (Huggins(<i>J. Chem. Phys.</i> , 9 , 440 (1941) 인용)	1941. 10. 15	4
1944	PJF	Thermodynamics of Heterogeneous Polymers and Their Solutions 논문에서 혼합물에 대한 고분자용액에 대한 Flory식의 적용 (Huggins식과의 차이점과 공통점을 언급함) (Huggins(<i>J. Chem. Phys.</i> , 9 , 440 (1941) 인용)	1944. 10. 12	7
1945	PJF	Thermodynamics of Dilute Solutions of High Polymers 논문에서 excluded volume개념이 등장함 (Huggins(<i>J. Chem. Phys.</i> , 9 , 440 (1941) 인용)	1945. 6. 25	32
1949	T. G. Fox, Jr. PJF	Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationships for Polyisobutylene 논문에서 theta condition의 기본 개념 등장	1948. 8. 19	11
1949	PJF	The Configuration of Real Polymer Chains 논문에서 excluded volume의 기본 개념 설명 등장 (molecules are forbidden from occupying the same location in space(long-range interference 개념으로 설명함))	1948. 8. 23	33, 34
1950	PJF, W. R. Krigbaum	Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solutions: II. 논문에서 excluded volume용어 등장, theta temperature에서 excluded volume이 0이 됨을 언급함	1950. 5. 1	12
1950	PJF, T. G. Fox, Jr.	Molecular Configuration and Thermodynamic Parameters from Intrinsic Viscosities 논문에서 theta condition에서 second virial coefficient가 0이 됨을 언급함	1950. 9. 25	13
1951	PJF, T. G. Fox, Jr.	Treatment of Intrinsic Viscosities 논문에서 critical miscibility temperature, theta온도의 이론적 분석	1950. 9. 22	14

* PJF는 Paul J. Flory의 약어임.

표 1. Theta Condition 확립의 시간적 발전과정 (계속)

발표연도	공동 연구자	비 고	논문접수일자	문헌번호
1951	T. G. Fox, Jr. PJF	Intrinsic Viscosity-Temperature Relationships for Polyisobutylene in Various Solvents 논문에서 theta temperature의 실험 data를 얻음	1950. 10. 22	15
1951	T. G. Fox, Jr. PJF	Intrinsic Viscosity Relationships for Polystyrene 논문에서 critical miscibility temperature, theta온도의 심화 응용	1950. 10. 23	16
1952	H. L. Wagner PJF	Molecular Dimensions of Natural Rubber and Gutta Percha 논문에서 critical miscibility temperature 응용	1951. 7. 3	17
1952	L. Mandelkern, PJF	Molecular Dimensions of Cellulose Triesters 논문에서 ideal behavior at theta(characteristic) temperature; unperturbed end-to-end dimension의 용어 사용	1951. 12. 5	18
1952	PJF, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Shultz	Molecular Dimensions of Polydimethylsiloxane 논문에서 critical miscibility temperature(theta온도) 용어 사용	1952. 2. 6	19
1952	W. R. Krigbaum, L. Mandelkern, PJF	Molecular Weight Dependence of Intrinsic Viscosity of Polymer Solutions 논문에서 theta temperature 용어의 사용과 ideal solvent와 연관지음	1952. 5. 26	21
1952	A. R. Shulz, PJF	Phase Equilibria in Polymer-Solvent Systems 논문에서 theta temperature를 incipient immiscibility temperature로 부름	1952. 4. 7	20
1953	W. R. Krigbaum, PJF	Molecular Weight Dependence of the Intrinsic Viscosity of Polymer Solutions: II. 논문에서 ideal solvent at theta temperature로 언급함	1952. 11. 18	22
1953	A. R. Shulz, PJF	Phase Equilibria in Polymer Solvent Systems: II, Thermodynamic Interaction Parameters from Critical Miscibility Data 논문에서 많은 critical miscibility temperature의 data 발표	1953. 4. 20	23
1953	W. R. Krigbaum, PJF	Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solutions: V, Evaluation of Thermodynamic Interaction Parameters from Dilute Solution Measurements 논문에서, theta temperature에서 unperturbed state임을 언급	1953. 5. 28	24
1954	PJF, J. E. Osterheld	Intrinsic Viscosities of Polyelectrolytes: Poly(acrylic acid) 논문에서 theta point 용어 등장, at which this condition at ideality holds로 설명	1954. 4. 19	27
1954	S. Newman, W. L. Krigbaum, C. Laugier, PJF	Molecular Dimensions in Relation to Intrinsic Viscosities 논문에서 theta point 용어 사용	1953. 7. 20	26
1955	E. V. Gouinlock, Jr. PJF, H. A. Scheraga	Molecular Configuration of Gelatin 논문에서 theta point 용어 본격사용	1954. 12. 15	28
1957	PJF, H. Daoust	Osmotic Pressures of Moderately Concentrated Polymer Solutions 논문에서 theta condition 용어 사용	1956. 12. 13	29
1961	PJF, A. Ciferri, R. Chiang	Temperature Coefficient of the Polyethylene Chain Conformation from Intrinsic Viscosity Measurements 논문에서 theta temperature의 용어 본격적 사용	1960. 8. 17	30
1964	V. Crescenzi, PJF	Configuration of the Poly(dimethylsiloxane) Chain: II. Unperturbed Dimensions and Specific Solvent Effects 논문에서 theta temperature, theta point, theta solvent, theta condition, 용어 모두 등장, theta condition에 대한 용어 완전히 정립됨	1963. 8. 13	31
1961	A. Ciferri, C. A. J. Hoeve, PJF	Stress-Temperature Coefficients of Polymer Networks and the Conformational Energy of Polymer Chains 논문에서 RIS 개념 등장	1960. 8. 17	35

표 1. Theta Condition 확립의 시간적 발전과정 (계속)

발표연도	공동 연구자	비 고	논문접수일자	문헌번호
1964	PJF, V. Crescenzi, J. E. Mark	Configuration of the Poly(dimethylsiloxane) Chain ; II, Correlation of Theory and Experiment 논문에서 RIS이론 전개	1963. 8. 13	36
1964	PJF, R. A. Orwoll, A. Vrij	Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids : I. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons	1964. 4. 2	37*
1964	PJF, R. A. Orwoll, A. Vrij	Statistical Thermodynamics of Chain Molecules : II. Liquid Mixtures of Normal Paraffin Hydrocarbons	1964. 4. 2	38*

* PJF는 Paul J. Flory의 약어임.

* 37, 38) 논문은 Flory-Huggins식의 결합을 보완하기 위해 발표된 상태방정식이론에 관한 최초의 논문인데 참고로 제시하였다. 고분자용액 및 혼합물의 열역학적인 성질을 예측하는데 사용되는 이 상태방정식에 관계되는 논문들은 현재 매우 활발한 연구활동이 수행되고 있는 연구분야로서, 이 논문들은 그 새로운 연구분야를 개척한 Flory의 탁월성을 보여주는 또 다른 예들이며, 차후 그 탁월성에 대해 계속해서 연구할 만한 가치가 있기 때문에 이 표에 언급하였다. 이 두 논문 역시 first author가 Flory로 되어 있음을 주목할 필요가 있다. Flory가 자신이 확립한 Flory-Huggins식의 결합을 보완하면서 상태방정식이론으로 전이해 가는 과정은 그의 논문 Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965)와 Thermodynamics of Polymer Solutions, *Discussions. Faraday Soc.*, **49**, 7, 7(1970)에 잘 요약되어 있다.

즉 듀퐁과 엡소에서의 연구경험이라고 하는 기회를 통해 고분자 용액의 기본적인 물리화학적 지식을 바탕으로 하여 씨이더 조건의 개념을 정립하는 바탕을 만들은 탁월성을 보인 것이다.

3. RIS(회전 이성질 상태; Rotational Isomeric State)이론

고분자 물리화학 분야에서 고분자 사슬의 형태(conformation) 연구는 가장 중요한 분야 중의 하나이다. 플로리의 많은 업적 중에서, 위에서 고찰한 씨이더 온도의 발견과 중합이론 이외에도 결정화 이론, 고무탄성이론 등에 대해서도 탁월한 논문들을 발표하고 있다. 플로리의 탁월성 중의 하나는 고분자물리화학 분야에서 새로운 이론을 발표한 것 이외에도 특히, 통계열역학적인 방법을 응용하여, 고분자 사슬의 물리화학적 성질연구로써 그에 관련된 구조적 성질을 이해할 수 있도록 하는 방법론을 제시하는 능력이 있다. 이러한 그의 학문적 접근 방식은 합성고분자 이외에도 생물학적 분자의 성질을 이해하는데 매우 중요한 기여를 했다. 그 가장 대표적인 접근방식이 고분자 사슬의 기하학적인 회전이성질체 상태(Rotational Isomeric State; RIS)를 이용하여 고분자사슬의 형태와 배열(configuration), 및 그에 따른 물리화학적 성질을 규명하는 것이었다.

플로리가 제안한 이 RIS이론은 고분자 사슬의 물리화학적 분석 뿐만 아니라 고분자의 사슬과 관련된 특수한 구조적 성질을 이해하는데 직접적인 방법론을 제시해준다. 이 이론에 대해, 플로리자신도 1974년 12월 11일 행한 노벨화학상 수상강연에서 씨이더 조건과 함께 이 RIS이론에 대해 대부분의 시간을 할애하고 있다.

왕립학회가 친절하게 소개해 준 저의 여러 연구분야에 대한 강연 대신 한 가지 주제에 대해서만 말씀드리고자 합니다. 이 주제(RIS 이론을 말함-필자 註)는 고분자와 그들의 물성에 관련된 새로운 개념과 사고에 중점을 둔 것입니다. 최근에 개발된 방법론에 힘입어 본인이 오늘 강연에서 중점적으로 언급할 것은 인류에게 이전 없어서는 안될 고분자물질의 이해에 있어서 가장 최선의 연구결과입니다.....따라서, 고분자사슬의 입체형태와 공간배열에 대한 연구는 자극적인 지적 훈련 이상의 동기(動機)를 부여받았습니다. 이 주제에 대한 철저한 이해는, 곧, 고분자를 생명체나 인류의 요구에 부응하는 핵심적인 것으로 만들어주는, 화학조성과 물성간의 합리적인 상관성에 대한 이해를 높이는데 필요불가결한 것입니다.³⁹

노벨상선정 이유를 말하는 연설문에도 플로리 온도의 발견 이외에도 노벨상수상자로 결정된 시점 전후에 그의 가장 큰 관심사였던 이와 같은 RIS 이론의 전개와 응용에 대한 그의 접근 방식을 높이 평가

하고 있다.

최근에 플로리 교수는 연결된 사슬들의 회전 성질과 사슬분자들의 형태간의 관계를 이론 및 실험적으로 연구하였습니다. 그것은 생물학적 고분자 및 합성고분자 양쪽의 이해에 모두 상당히 근본적인 중요성을 가진 것입니다.⁴⁰

RIS 이론에 대해, 최근에 발간된 고분자물리학에 관한 한 저서에서는 다음과 같이 기술하고 있다.

고분자 사슬의 성질을 전체적인 스케일링 법칙(global scaling laws)만으로 설명한다는 것은 불완전하다. 주어진 고분자의 어떤 특정물성, 이를테면 내부에너지나 엔트로피 등은 다른 접근방식이 요구된다…… 플로리는 고분자 문제를 푸는데 통계역학에서 중요한 Ising 모델을 적용하였다. 문헌에서 회전 이성질 상태(RIS)모델이라고 불리는 이 방식은 주어진 고분자 사슬의 열역학적 함수와 특정 구조적 물성을 계산하는 간단한 방법론의 새로운 길을 열었다.⁴¹

RIS이론은 폴리에틸렌의 유연성(flexibility)을 결정하는 세가지 회전이성질체 상태(trans, gauche, gauche-)간의 에너지 변환(energy transition)을 고려하는데서 부터 출발한다.⁴²

분자의 형태나 입체배열에 관련된 연구는 이미 1943년도에 *Annals N. Y. Acad. Sci.*에 발표된 고분자의 사슬배열과 물성에 대한 통계적 이론(Statistical Theory of Chain Configuration and Physical Properties of High Polymers)부터 시작되었지만,⁴³ 주로 1940년대 후반에서 1950년대에 이르는 그의 연구는 주로 씨어터 조건에 관한 개념정립에 관한 것이다. RIS 이론을 본격적으로 다룬 논문은 플로리가 코넬과 델론 시절을 끝내고 스탠포드 대학교(Stanford Univ.)로 자리를 옮기고 난 후 본격적인 연구가 시작되었다. V. 크레센치(Crescenzi), J. E. 마크와 공동으로 1963년 8월 13일 접수하여 *J. Amer. Chem. Soc.*지에 발표된 폴리디메틸실록산의 입체배열 III. 이론과 실험의 상관관계 (Configuration of the Poly(dimethylsiloxane) Chain; III., Correlation of Theory and Experiment)가 최초 논문이다.⁴⁴ 특히 이 논문에서 RIS이론에서 중요한 방법론의 하나인 통계적 가중 행렬(Statistical Weight Matrix)이 등장하게 된다. 그러나, 플로리가 RIS에 대한 개념을 본격적으로 연구발견시키기

전에 이미 1960년 8월 17일 접수하여 발표한 논문⁴⁵ 당시 *J. Amer. Chem. Soc.*에 게재된 고분자 망상구조의 응력-온도계수와 고분자 사슬의 형태적 에너지(Stress-Temperature Coefficients of Polymer Networks and the Conformational Energy of Polymer Chains)에 RIS의 개념을 등장시키고 있다. 이 논문 p. 1022에 이보다 2년전에 W. J. 테일러(Taylor)에 의해 발표된 논문에서 제안된⁴⁵ 폴리에틸렌 사슬의 각 분자결합에 관련된 최소 에너지, tans, gauche+, gauche- 상태의 회전 이성질 상태를 폴리에틸렌과 폴리이소부틸렌 가교분자의 형태 에너지(conformational energy)를 고찰하는데 관련시키고 있다.

이 후 발표되는 많은 논문에서 이 RIS이론을 발전시키는데, 고분자 사슬의 배열이나 형태 이외에도 고분자 사슬에 관련된 특정 성질에 까지 이론을 확장하여, 통계화학적 평형(stereochemical equilibria), 비닐 고분자의 NMR 화학이동(chemical shifts), 복사의 탄성 산란(elastic scattering of radiation), 광학적 비등방성(optical anisotropy) 및 거대고리화(macrocyclization)에 이르기까지 확장하게 된다.

플로리의 RIS이론의 발전은, RIS이론의 확립과, 실제 고분자에 대한 적용, 및 고분자사슬에 의존하는 특정 성질 연구에의 확장응용 세 부분으로 나누어 생각해 볼 수 있다. 표 2는 플로리의 제자들이 펴낸 플로리의 연구업적집을⁴⁶ 참조하여 RIS 이론에 관련된 발표논문을 연대별로 정리한 것이다. 이 표에서 볼 수 있듯이 자신의 RIS이론을 폴리메틸렌, 폴리디메틸실록산, 폴리옥시알칸, 폴리포스페이트, 폴리아미드, 폴리에스터, 폴리디엔, 폴리카보네이트, 및 폴리이소부틸렌과 같은 대칭성 사슬과 비대칭성 비닐 사슬 등 거의 모든 중요한 고분자에 적용했을 뿐만 아니라, 폴리펩티드, 폴리뉴클레오티드, 및 셀룰로오스와 그 유도체 등에 이르기까지 RIS 이론을 적용하면서, 확장 발전시켰다.

위 표에서 알 수 있듯이 플로리는 자신의 연구실에서 확립한 RIS이론을 고분자사슬에 관련된 특정 성질과 연관시키면서, RIS이론의 타당성을 검증하기 위해 당시의 다른 최신 연구방법을 동원하여 실험으로 검증하였다. 만일 이 검증과정에서 RIS이론과 맞지않는 결과를 얻었을 땐 새로운 이론적 방법을 찾아서, 실험결과를 정확히 설명할 수 있는 새로운 이론을 전개하는 방법을 사용하였다. 이를테면,

표 2. RIS 이론에 관련된 주요 논문 일람표

발표년도	공동연구자	고 분 자 계	구 분	비 고 ⁴⁷
1961	A. Ciferri, C. A. J. Hoeve, PJF	polyethylene polyisobutylene		RIS에 대한 개념 포함
1964	PJF, V. Crescenzi J. E. Mark	poly(dimethylsiloxane)	RIS이론 발표	RIS이론 최초논문 (1963. 8. 13 접수)
1964	PJF, J. E. Mark	polyoxymethylene	RIS 이론의 본격적인 전개	1964. 1. 6 접수
1964	PJF	polymethylene	RIS이론으로 사슬의 mean square moments계산	1964. 4. 13 접수
1965	W. J. Leonard, Jr., R. L. Jernigan, PJF	a-w-dibromo-n-alkane	RIS이론 적용	dipole moment계산
1965	PJF, R. L. Jernigan		RIS 이론 적용	2nd and 4th moment of chain molecules계산
1965	J. E. Mark, PJF	Polyoxyethylene	RIS 이론 적용	1964. 10. 26 접수
1965	D. A. Brant, PJF	Polypeptide chains	RIS이론 적용	1965. 3. 6 접수
1965	PJF, J. E. Mark, A. Abe	isotactic poly(a-olefin)	stereoregularity and un- perturbed dimension	RIS 이론의 응용에 대한 기초연구
1965	J. A. Semylen, PJF	polyphosphate	RIS 이론의 적용	unperturbed dimension
1966	J. E. Mark, PJF	oligo(oxyethylene) and poly(oxyethylene)	RIS 이론의 적용	
1966	PJF, J. E. Mark, A. Abe	vinyl polymer	RIS 이론의 적용	
1966	PJF, W.G.Miller	polypeptide and poly(nu- cleotide)	Statistical wt. matrix 적용	
1966	W. G. Miller, PJF polypeptide	statistical wt. matrix 적용		
1967	PJF, A. D. Williams polyamide	RIS이론의 적용	configurational statistics	
1967	A. D. Williams, PJF	poly(ethylene terephthal- ate)	RIS이론의 적용	configurational statistics
1967	PJF, R. L. Jernigen, A. E. Tonelli	n-alkane	RIS이론 응용위한 기초연 구-strain birefringece연구	1968. 1. 29 접수
1967	R. L. Jernigen, PJF	n-alkane	optical anisotropy에 RIS 이론 응용	1967. 5. 16 접수
1968	A. D. Williams, PJF	polycarbonate	RIS 이론의 적용	
1968	PJF, R. L. Jernigen	polymethylene	Rayleigh scattering 에 RIS 이론 적용	1967. 12. 4 접수
1968	PJF, R. L. Jernigen		Kerr effect에 RIS 이론 적용	1968. 1. 29 접수
1968	R. L. Jernigen, PJF	polymethylene	RIS 이론과 freely jointed model 등 다른 4개 모델과 비교	
1969	A. D. Williams, PJF	polystyrene and its oligomer	Stereochemical Equilibria 에 RIS 이론 응용	
1969	PJF, A. D. Williams	poly(vinyl chloride)	Stereochemical Equilibria 에 RIS 이론 응용	
1969	PJF, Y. Fujiwara	vinyl polymer	Stereochemical structure 연구	RIS 이론의 응용을 위한 기초연구
1969	PJF, Y. Fujiwara	vinyl polymer	NMR에 RIS이론 응용	1969. 1. 28 접수. 수식없음
1969	PJF, Y. Abe		preferential orientation과 strain-dichroism에 RIS이 론 적용	1969. 5. 14 접수

표 2. RIS 이론에 관련된 주요 논문 일람표 (계속)

발표년도	공동연구자	고 분 자 계	구 분	비 고 ⁴⁷
1970	Y. Fujiwara, PJF	vinyl polymer, polystyrene	NMR에 RIS이론 응용	수학적 해석
1970	Y. Fujiwara, PJF	vinyl polymer	stereoregularity에 RIS이론 응용	
1970	PJF	polypropylene		NMR 연구(RIS 이론결과 타당성 검증)
1970	Y. Fujiwara, PJF			SAXS로 RIS이론 결과 타당성 검증
1970	Y. Abe, A. E. Tornelli, PJF	polypropylene, polystyrene	strain birefringence에 RIS 이론 응용	1969. 12. 26 접수
1970	A. E. Tornelli, Y. Abe, PJF	polypropylene, polystyrene	depolarized scattering에 RIS 이론 응용	1969. 12. 26 접수
1970	Y. Abe, PJF		rotational isomerization by stretching에 RIS이론 응용	1969. 10. 15 접수
1971	PJF, Y. Abe	polymethylene		optical anisotropy에 RIS 이론 응용 검토
1971	Y. Abe, PJF	1,4-polybutadiene	RIS이론의 적용	
1971	Y. Abe, PJF	1,4-polyisoprene	RIS이론의 적용	
1972	PJF			optical anisotropy에 RIS 이론적용 검토 (1971. 9. 1 접수)
1972	G. D. Patterson, PJF	n-alkane in solution	optical anisotropy에 RIS 이론 적용	1972. 2. 3 접수
1972	G. D. Patterson, PJF	polyoxyethylene oligomer	optical anisotropy에 RIS 이론 적용	1972. 2. 3 접수
1972	M.H. Liberman, Y. Abe, PJF	polymethylene, poly(dimethylsiloxane)	stress-optical behavior에 RIS이론 응용	1972. 5. 8 접수
1972	W. K. Olson, PJF	polyribonucleotide	RIS이론 적용	
1973	PJF	polymethylene		second & higher order moment 계산
1973	PJF, C. J. Pickles	poly(vinyl chloride)		stereochemical equilibrium in trichloroheptane-RIS이론 적용 가능성 검토
1973	R. T. Lingwall, PJF	peptide and amide		depolarized light scattering이론 setup-RIS이론 적용 가능성 검토
1974	PJF		RIS이론의 foundation and generalization	RIS이론 종합검토(1974. 1. 15 접수)
1974	D. Yoon, PJF			statistical weight matrix 응용. 1974. 8. 5 접수
1974	PJF, P. R. Sundarajan, C. C. Debolt	vinyl polymer	RIS 이론의 적용	
1974	P. R. Sundarajan, PJF	polymethyl methacrylate	RIS 이론의 적용	
1975	D. Yoon, PJF	polymethyl methacrylate		SAXS연구-RIS이론의 타당성검증
1976	PJF, V. W. C. Chang	poly(dimethylsiloxane)	RIS 이론의 적용	

표 2. RIS 이론에 관련된 주요 논문 일람표 (계속)

발표년도	공동연구자	고 분 자 계	구 분	비 고 ⁴⁷
1976	A. Abe, J. W. Kennedy, PJF	polyoxymethylene, polyoxyethylene	RIS 이론의 적용	
1976	D. Yoon, PJF	polypropylene, polysty- rene, polymethyl meth- acrylate		RIS 이론을 다른 방식으로 검증
1976	PJF, V. W. Suter, M. Mutter			Macrocyclization theory. 1976. 3. 3 접수
1976	V. W. Suter, M. Mutter, PJF	Polydimethyl siloxane	macrocyclization equilib- ria에 RIS이론 응용	1976. 3. 3 접수
1976	M. Mutter, V. W. Suter, PJF	Poly(6-aminocaproamide)	macrocyclization equilib- ria에 RIS이론 응용	1976. 3. 3 접수
1977	E. Satz, J. E. Mark, PJF	poly(p-chlorostyrene)	RIS 이론 적용	
1977	D. Yoon, PJF	isotactic polystyrene		NMR 이론 검증
1977	V. W. Suter, PJF	polystyrene and its low molecular analogue	optical anisotropy에 RIS 이론 응용	1977. 2. 7 접수
1977	E. Satz, V. W. Sute, PJF	p-halogenated polysty- rene and Related mole- cules	optical anisotropy에 RIS 이론 응용	1977. 2. 7 접수
1981	PJF, E. Satz, B. Erman, P. A. Irvine, J. P. Hummel	aliphatic ester		optical anisotropy 연구
1981	E. Satz, V. P. Hummel, PJF	ester group	RIS이론 확대	
1982	B. Erman, D. C. Marvin, P. A. Irvine, PJF	polycarbonate	optical anisotropy에 RIS 이론 응용	
1983	V. W. Suter, E. Saiz, PJF	polyisobutylene	RIS이론 적용	
1983	H. Hayashi, PJF, G. D. Wignall	polyisobutylene		Neutron and X-ray scat- tering연구로 RIS 결과 비 교
1983	H. Hayashi, PJF	polyisobutylene		elastic Neutron scatter- ing으로 RIS 이론 검증

47) 이 논문들은 대부분 L. Mandelkern, et al., *ibid.*, vol. II (1985)에 수록되어 있으며 논문의 출처는 목록에 있는 Flory의 발표 논문 목록을 참조할 것. 아울러, 이 표에서는 본문에서 언급되거나 특별히 필요한 경우에만 논문 접수일자를 표시하였음.; PJF는 Paul J. Flory의 약어임.

고분자 사슬의 광학적 비등방성에 RIS이론을 적용하기 위하여 1967년도부터 연구를 시작하여, 1982년에 이르기까지 15년간 여러 가지 고분자계에 대해 이론수립-적용-검증-이론 재확립 등의 보완 단계를 거친 것을 알 수 있다. 사용된 고분자계만 해도 n-알칸 같은 단순한 저분자 사슬로부터 시작해서, 폴리옥시에틸렌 올리고머(oligomer), 폴리스티렌, 지방족 에스터 등 다양한 계에 대해서 연구를 수행하였다. 대표적인 RIS이론의 적용과 다른 실험방법에

의한 실험적 검증의 예는 다음과 같다; 1975년의 윤도영박사(D. Yoon)와의 공동연구결과인 폴리 메틸메타크릴레이트 사슬의 저각 중성자 산란과 X-선 산란 연구(Small Angle Neutron and X-ray Scattering by Poly(methyl methacrylate) Chains)는⁴⁸ 1974년 P. R. 순다라라얀(Sundararajan)과 공동으로 발표한 폴리메틸메타크릴레이트의 입체배열적 특성(Configurational Characteristics of Poly(methyl methacrylate))에서 적용한 RIS이론결과

를 실험적으로 검증한 것이다.⁴⁹ 또다른 좋은 예는 스탠포드대학을 은퇴하고 72세의 나이에 IBM에서 H. 하야시(Hayashi) 등과 공동으로 연구한 중성자 산란과 X-선 산란을 이용한 폴리이소부틸렌 사슬의 입체배열(Configuration of the Polyisobutylene Chain According to Neutron and X-ray Scattering) 논문과⁵⁰ 탄성중성자 산란을 이용한 벌크 및 용액상태 폴리이소부틸렌 사슬의 입체배열(Configuration of the Polyisobutylene Chain in Bulk and in Solution According to Elastic Neutron Scattering) 논문에서⁵¹ 찾아볼 수 있다. 이들 논문들은 폴리이소부틸렌에 대해 U. W. 슈트(Suter), E. 사이츠(Saiz)와 공동으로 발표한 폴리이소부틸렌의 입체형태적 특성(Conformational Characteristics of Polyisobutylene)에서 적용한 RIS이론 연구결과를⁵² 실험으로 확인한 논문들이다.

플로리는 이상과 같은 RIS model과 그 응용에 관한 수십편의 논문을 정리하여 자신의 2번째 저서, 사슬 분자들의 통계역학(Statistical Mechanics of Chain Molecules)의 chap. III, pp. 49-94에 수록하였고,⁵³ 이 이론은 다른 교과서나 논문에도 술하게 인용되어 오고 있다.

이 책의 가치에 대해 U. W. 슈트(ETH, 스위스)는 서평에서 다음과 같이 평하고 있다.

이 책이 1969년 처음 출판되었을 때만 하더라도, 화학 구조 즉, 조성과 입체배열을, 사슬분자의 배열 및 형태의 통계와 연결시키는 방법의 실용성과 일반적인 활용성에 대해 많은 사람들이 의문을 가졌다. (하지만) 그 후로는, 이 책은 고분자 물리화학의 중심적인 업적으로 평가받고 있다. 이 책은 사슬구조를 상세히 이해함으로써 고분자의 형태적 특성을 함의적으로 밝히려는 사람들을 위한, RIS 주제에 관한 새롭고도 가장 중요한 입문서이다. 이제는 고전이 되어버린 이 책은 해가 거듭될수록 그 이후로 새로운 이론과 원리의 새로운 응용이 발전되어 학계에서 소홀히 되어왔지만 여전히 이 책은 처음에 출판된 그 형태 그대로 가장 집약적으로 잘 전개된 기초입문서로 오늘날도 여전히 그 가치를 인정받고 있다.⁵⁴

그런데, 이들 RIS이론과 응용에 관한 논문들은 모두 플로리가 스탠포드 대학 화학과 교수로 재직할 때 발표된 것이다. 플로리는 다양한 인생경력을 통해 그때 그 장소에서 자신에게 주어진 기회를 충분히 활용해서 그에 알맞은 탁월성을 보였다. 특히 플

로리의 탁월성은 그가 대학에 재직하여, 기초연구에 보다 더 많은 시간을 활용할 수 있을 때에 두드러지게 나타났다. 앞장에서 고찰한 씨이더 조건의 확립은 코넬대학 재직이라고 하는 기회가 그에게 주어졌을 때 그에 알맞은 탁월성을 유감없이 발휘했던 대표적인 예라고 볼 수 있다. RIS이론의 확립과 발전 과정은 그동안 자신이 수립한 중합이론, 고분자 용액이론, 고무탄성론 등에서 응용한 통계역학적인 지식을 바탕으로 스탠포드 대학의 교수라고 하는 새로운 기회를 맞아 플로리가 드러낸 또 하나의 탁월성을 보여주는 예이다.

1961년 스탠포드 대학 화학과로부터 교수직을 제의받았을 때 다른 세 대학에서의 제의에 예와 아니오의 최종결심만 남긴 상태라고 주저한 플로리는 최종결정 전에 그냥 한 번 둘러보기로 하고 스탠포드대학을 방문하기로 한 후 장래의 발전성을 보고 2번째 방문 때 흔쾌히 교수직을 수락했다는 일화가 전해지고 있다.⁵⁵

플로리의 스탠포드 대학행은 다른 저명한 화학자들의 대이동을 가져올 정도로 큰 영향을 미쳤는데, 역시 플로리의 인생에서 적시적소의 필연적인 기회가 주어졌던게 아닌가 한다. 스탠포드 대학에서 플로리는 두 번째 저서, 사슬 분자들의 통계역학을⁵³ 저술하고, 결정성고분자의 구조이론, 액정의 형성에 관한 이론, 계면활성제 미셀(micelle)과 멤브레인 비시클(membrane vesicle)에 관한 이론 등을 포함한 중요한 논문들을 계속 발표하였다.

플로리는 노벨상 수상위원회에 제출한 자서전적 메모(autobiographical note)에서 멜론 연구소에서 스탠포드 대학으로의 이동이 자신의 학문의 방향을 새롭게 정립하는데 기회가 되었음을 다음과 같이 말하고 있다.

스탠포드로 옮긴 상황의 변화는 나의 연구를 새로운 방향으로 돌리는 기회를 제공하였다.⁵⁶

즉, RIS이론은 플로리가 스탠포드대학 교수로서 새로운 기회를 맞았을 때 지금까지의 자신의 학문적 성과를 회고하고 학문의 방향을 새롭게 정립하는 데 알맞은 새로운 모델로서 등장하여 그가 죽기 직전까지 자신의 탁월성을 남김없이 드러내는 장(場)이 되었던 것이었다. 플로리의 연구업적을 체계적으로 분류하여 제자들이 펴낸 폴 제이 플로리의 연구업적 모음집(Selected Woks of Paul J. Flory)의 제2

권은⁴⁷ 거의 1000 페이지에 달하는 방대한 논문들을 모은 것인데 그 대부분이 RIS 이론에 대한 것으로 그와 함께 연구했던 제자들마저도 “.....엄청난 양과 수준면에서 전례없는 업적(.....unprecedented accomplishments in an undertaking of great scope and magnitude.)”이라고 놀라움을 표시하고 있을 정도이다.⁵⁶

1975년 은퇴 후에도 그는 스탠포드대학 명예교수로서 재직하며, 산호세(San Jose)에 있는 IBM연구고문직을 함께 수행하면서, 1985년 9월 8일 급서할 때까지 연구활동에 끝이 없었고 그는 마지막까지 그의 탁월성을 발휘하였다. 지난 호의 표 2를 보면,¹ 그의 평생의 발표논문중의 1/4인 거의 80여편의 논문을 스탠포드 대학 은퇴 후 명예교수로서 발표한 것을 보면 유명을 달리하기 전까지 그가 얼마나 정열적으로 연구활동을 수행했는가를 알 수 있다. 일리노이대학(Univ. of Illinois)교수이며 IUPAC 고분자분과회(Macromolecular Div.)회장인 J. 이코노미(Economy) 교수는 이런 정열적인 플로리 교수의 말년의 연구활동에 대해

(이 기간은) 그의 인생에서 가장 활동적이고 생산적인 시기였다. 그는 거의 나이를 먹지 않았으며, 다른 사람 같았으면 그의 나이 반만 되어도 벌써 기력이 다할 나이에 많은 활동을 하면서도 끄떡없었다.⁵⁷

라고 높이 칭찬했다. 실제, 그가 1985년 9월 몬트레이 빅 서로 가는 차 속에서 갑작스런 심장마비로 급서했을 때, 시카고에서 있을 미국화학회에서 가교 고무의 얽힘(entanglement)과 신장(stretching) 간의 관계에 대한 자신의 이론에 대한 논쟁에 대해 자신의 이론을 옹호하는 강연을 가지기로 되어 있었는데 그 발표를 준비하는 원고가 발견될 정도였다.⁵⁸

4. 결 론

지난 호에¹ 이어 플로리의 주요 학문적 성과와 인생역정에서 드러난 탁월성과 기회에 대해 고찰하였다. 플로리는 그의 학문적 탁월성으로 1974년도 노벨화학상을 수상하였다. 축합중합이론(1편)과 씨이더 조건의 확립, 및 RIS 이론의 전개과정 등을 살펴보면, 그에게 알맞는 기회가 무엇이었고, 그 기회

를 잘 활용하여 어떻게 탁월성을 발휘했는가를 과학사적으로 살펴보았다. 듀폰에서 캐로더스의 만남이라는 기회로서, 고분자과학 연구를 시작하여 탁월한 중합이론을 세웠고, 자신의 다양한 산업체 연구소 경력과 대학에서의 연구를 통해 탁월성을 마음껏 보여주었다. 특히 코넬대학에서 대학에서의 기초연구를 통하여 씨이더 조건을 확립하였다. 그는 특히 죽기 직전까지 스탠포드 대학교수라는 적합한 기회를 이용하여 RIS이론이라고 하는 탁월한 이론을 새롭게 정립 발전시켰다.

미국화학회에서는 1990년, 유기화학분야를 비롯하여 화학에 관련된 자신의 학문 분야에서 뛰어난 업적을 쌓은 저명한 22명의 학자들을 엄선하여 그들의 학문세계와 인생역정을 자서전 형식으로 엮은 인물단평, 인생역정 및 꿈(Profiles, Pathways, and Dreams) 시리즈를 발간하였다. 이 시리즈 중에는 $C_4H_7^+$ 카보카치온(Carbocation)과 유기화합물의 NMR 특성결정으로 유명한 칼텍(Caltech)의 제이디 로버츠(J. D. Roberts)교수가 자신의 학문과 살아온 길을 회고하며 집필한 “The Right Place at The Right Time(적시적소(適時適所))”이란 제목의 책이 포함되어 있다.⁵⁹ 이 책에서 그는, 자신의 학문과 인생의 중요한 전환점 마다 우연처럼 기회가 만들어졌고, 먼 훗날 되돌아보니, 자신의 모든 학문적 성과나 인생의 중요한 사건에 관련된 그 우연은 적시적소에서 필연적으로 일어나지 않을 수 없었던 것 같았다고 술회하고 있다.⁶⁰

문헌 조사 등을 통해 플로리의 연구성과를 체계적으로 분석하면서, 그가 보편적으로 탁월성이 인정되고 있는 노벨상을 수상하기에 충분한 탁월성을 가졌으며, 그의 인생역정에서 드러난 공간과 시간에서 주어진 기회를 그때그때 마다 가장 적절하게 활용한 것도 그의 탁월성의 또 다른 면모임을 알 수 있었다. 본 총설을 통하여 플로리라는 개인의 기회와 탁월성을 고찰했지만, 플로리에게서 발견되는 것과 같은, 기회의 도래와 그 기회의 활용에 따른 개인의 탁월성은 위대한 인생을 살았던 위인에게 일반적으로 필연적으로 드러나는 것임을 확인시켜준다. 그는 또한, 노벨상 수상자라는 기회를 활용하여 인권운동가로서 탁월한 사회활동을 보였는데 기회가 닿으면, 그의 학문적 업적 이외에 그의 탁월했던 인권운동가로서의 모습에 대해 보고하고자 한다.

감사의 말씀: 본 연구는 1997년도 서암학술장학

재단의 교수해외연구 지원으로 스탠포드대학교 방문
연구시 이루어진 연구이므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C.-S. Ha, *Polymer Sci. & Tech.*, **11**, 67 (2000).
2. 유명한 Flory-Huggins 이론은 이런 과정을 통해 확립되었는데, Overberger와의 대화를 통해, 그의 학문세계와 생애에 미친 The Right Place at The Right Time에 등장한 Huggins에 대해, Cornell Univ.에서 Huggins를 만났을 때, 자신보다 10살이나 연장자인 Huggins를 앞세워 Huggins-Flory식으로 불러주길 바라는데 사람들이 Flory-Huggins식으로 부르는데 대해 미안함을 표현하였다고 했다. 이 두 학자들의 우정은 10년간의 나이차이에도 불구하고 Huggins가 1982년 유명을 달리할 때까지 계속되었다. Flory는, 인생에서 가장 큰 영향을 미친 사람이 누구였느냐는 Overberger의 질문에 대해 처음으로 Carothers를 꼽았고 다음으로 Huggins를 꼽았다.; Videtape interview, Reflections by Two Eminent Chemists, Drs. H. Mark and P. J. Flory, Copyright by the American Chemical Society (1982).
3. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941).
4. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
5. M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941).
6. M. L. Huggins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43**, 1 (1942).
7. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **12**, 425 (1944).
8. H. Staudinger, "From Organic Chemistry to Macromolecules-A scientific autobiography based on my original papers" (English translation), p. 123-136, Wiley-Interscience, New York, 1970; H. F. Mark, "From Small Organic Molecules to Large- A Century of Progress", Profiles, Pathways, and Dreams, ed. by J. I. Seeman, p. 68-72, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990; H. Morawetz, "Polymers-The Origins and Growth of a Science", p. 103-110, John Wiley & Sons, New York, 1985.
9. Nobel prize in Chemistry, 1974, Address of Prof. S. Claesson, a member of the Royal Academy of Sciences, Sweden, at the Nobel celebration on December 11, Stockholm, 1974.
10. H. Morawetz, "Polymer Solution", 2nd ed., p. 60 및 p. 128, John Wiley & Sons, New York, 1975.
11. T. G. Fox, Jr., and P. J. Flory, *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 197 (1949).
12. P. J. Flory and W. R. Krigbaum, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086 (1950).
13. P. J. Flory and T. G. Fox, Jr., *J. Polym. Sci.*, **5**, 745 (1950).
14. P. J. Flory and T. G. Fox, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1901 (1951).
15. T. G. Fox, Jr., and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1909 (1951).
16. T. G. Fox, Jr., and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1915 (1951).
17. H. L. Wagner and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 195 (1952).
18. L. Mandelkern and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2517 (1952).
19. P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, and W. B. Shultz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3364 (1952).
20. A. R. Shultz and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4760 (1952).
21. W. R. Krigbaum, L. Mandelkern, and P. J. Flory, *J. Polym. Sci.*, **9**, 381 (1952).
22. W. R. Krigbaum and P. J. Flory, *J. Polym. Sci.*, **11**, 37 (1953).
23. A. R. Shultz and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3888 (1953).
24. W. R. Krigbaum and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5254 (1953).
25. A. R. Shultz and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5681 (1953).
26. S. Newman, W. R. Krigbaum, C. Laugier, and P. J. Flory, *J. Polym. Sci.*, **14**, 451 (1954).
27. P. J. Flory and J. E. Osterheld, *J. Phys. Chem.*, **58**, 653 (1954).
28. E. V. Gouinlock, Jr., P. J. Flory, and H. A. Scheraga, *J. Polym. Sci.*, **16**, 383 (1955).
29. P. J. Flory and H. Daoust, *J. Polym. Sci.*, **25**, 429 (1957).
30. P. J. Flory, A. Ciferri, and R. Chiang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1023 (1961).
31. V. Crescenzi and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 141 (1964).
32. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **13**, 453 (1945).
33. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949).
34. Theta condition과 excluded volume에 대한 관계는 P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", John Wiley & Sons, New York, 1969 (original edition); Reprinted edition with corrections by P. J. Flory, and additional remarks, pp. 32-41, Hanser/Gardner Publ. Cincinnati, 1988 또는 H. Morawetz, *ibid*, pp. 133-134 (1975)에 잘 요약되어 있다.
35. A. Ciferri, C. A. J. Hoeve, and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1015 (1961).
36. P. J. Flory, V. Crescenzi, and J. E. Mark, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 146 (1964).
37. P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3507 (1964).
38. P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3515 (1964).
39. P. J. Flory, Spatial Configuration of Macromolecular Chains, Nobel Lecture, Dec. 11, 1974, (adapted from Selected Works of Paul J. Flory, eds. by L. Mandelkern, E. Mark, V. W. Suter, and D. Yoon, p. 104-125, Stanford University Press, Stanford, 1985).
40. Nobel prize in Chemistry, 1974 Address of Prof. S. Claesson, a member of the Royal Academy of Sci-

- ences, Sweden, at the Nobel celebration on December 11, 1974, Stockholm, Nobel Lectures Chemistry 1971-1980, eds. by T. Frangsmyr and S. Forsen, p. 149, World Scientific, Singapore, 1993. 혹은 Les Prix Nobel en 1974, Stockholm, 1974.
41. G. R. Strobl, "The Physics of Polymers—Concepts for Understanding Their Structures and Behavior, 2nd ed., p. 53, Springer-Verlag, New York, 1997.
 42. H. Morawetz, *ibid*, 129 (1975).
 43. P. J. Flory and J. Rehner, *Annals N. Y. Acad. Sci.*, **44**, 419 (1943).
 44. V. Crescenzi, J. E. Mark, and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 141 (1964).
 45. W. J. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **16**, 257 (1948).
 46. L. Mandelkern, E. Mark, V. W. Suter, and D. Yoon, Selected Works of Paul J. Flory, p. 1-3, Stanford University Press, Stanford, 1985.
 47. 이 논문들은 대부분 L. Mandelkern, et al., *ibid*, p. 1-3 (1985). (Adapted from the Autobiographical Note, *Les Prix Nobel en 1974*) L. Mandelkern, et al., *ibid*, vol. II (1985)에 수록되어 있으며 논문의 출처는 목록에 있는 Flory의 발표 논문 목록을 참조할 것. 아울러, 이 표에서는 본문에서 언급되거나 특별히 필요한 경우에만 논문 접수일자를 표시하였음.
 48. D. Yoon and P. J. Flory, *Polymer*, **16**, 645 (1975).
 49. P. R. Sundararajan and P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5025 (1974).
 50. H. Hayashi and P. J. Flory, *Macromolecules*, **16**, 1328 (1983).
 51. H. Hayashi and P. J. Flory, *Physica*, **120**(B), 408 (1983).
 52. U. W. Suter, E. Saiz, and P. J. Flory, *Macromolecules*, **16**, 1317 (1983).
 53. P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", *ibid*, chap. II, p. 49-94 (1988).
 54. U. W. Suter, in Cover of P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", *ibid* (1988).
 55. A Handout Material, 1st Flory Conference, Stanford University, Jan. 23-24, Stanford, CA, U.S.A. 1998.
 56. L. Mandelkern, et al., *ibid*, vol. II, p.719 (1985).
 57. R. J. Seltzer, Paul Flory: a Giant Who Excelled in Many Roles, *Chem. Eng. & News*, Dec. 23, 30 (1985).
 58. *Chem. Eng. News*, 1985년 9월 16일자, "Paul J. Flory, Nobel Laureate, dead at 75", p. 7, American Chemical Society, Washington, D. C., 1985.
 59. J. D. Roberts, "The Right Place at the Right Time", ("Profiles, Pathways, and Dreams", ed. by J. I. Seeman), American Chemical Society, Washington, D.C., 1990.
 60. J. D. Roberts는 자신의 책 제목을 "The Right Place at the Right Time"이라고 했는데 뛰어난 학자로서의 탁월성(splendor)과 기회(opportunity)에 대한 정확한 표현이라고 생각한다. 그의 책 Epilogue에서(*ibid*, p. 258 (1990).) 쓴 다음 내용은 본 논문의 연구 방향과도 일치한다(내 일생동안, 행운의 바람이 부는 대로 향해 해 나가면서 좋은 것들은 최소한 반 이상은 내 손에 넣을 때가 보통이었고, 이렇게 필요한 시간에 필요한 장소에 있음으로 해서 나는, 너무나 즐거우면서도 다양함이 흘러 넘치는 교육과 연구 경력을 쌓아왔으며, 그만큼 내가 한 일들에 크게 만족해 왔다).