

Giulio Natta 탄생 100주년

(입체규칙성 Polyolefins의 합성으로 1963년 노벨화학상 수상)

조의환 (KAIST 화학과 명예교수, 전 한국고분자학회장)

1. Giulio Natta



高分子科學史에 不朽의 공적을 남기고 1963년 Max Plank연구소의 K. Ziegler와 더불어 Nobel 化學賞을 받은 이탈리아의 Miano 工科大學의 Natta교수가 탄생한지 올해로 100주년이다. 또한 Ziegler 교수가 압력반응기에서 linear polyethylene의 생성을 처음 관찰한지 50주년이 된다. Natta 교수의 stereotactic (입체규칙성) polyolefin의 合成은 학문적인 면에서 뿐만 아니라 工業的인 면에서도 엄청난 파급효과를 가져왔고, 第二, 三, 四 世代의 중합촉매의 발전에 시효가 되었으며 有機金屬化合物의 化學의 발전에도 큰 원동력이 되었다.

이탈리아 Bergamo의 Natta 교수의 묘소에서는 isotactic polypropylene helix의 모형이 세워졌으며 그가 한 사람의 高分子科學者로서 祖國

이탈리아의 科學技術發展에 기여한 공로가 이탈리아 국민들에 의해 칭송되고 있다. 어떻게 보면 이탈리아의 과학기술환경이 韓國의 그것과 비슷한 점이 있어, 그의 생애와 업적을 살펴 보면 同感의 충격을 느낀다.

이제 그의 탄생 100주년을 맞이하여 그의 삶과 연구업적을 문헌을 통하여 살펴 봄은 흥미도 있거니와 韓國의 高分子學界의 여러분들, 특히 젊은 연구자들에게 의미있는 일이 아닐까 생각한다.



2. Natta 교수의 生涯

G. Natta는 이탈리아와 프랑스의 접경지대인 Imperia에서 1903년 2월 26일에 태어났다. 그의 아버지는 Genoa에서 판사를 지냈으며 추운 겨울철을 Genoa에서 지내곤 했다. 奇童이라고 알려졌던 Natta는 일찍부터 학교에 다니기 시작했는데 8살이 되었을 때 자기는 판사가 되기보다는 화학자가 되겠다고 해서 집안 사람들을 실망시키곤 했다. 노는 것보다는 자기집 지하실에서 화학약품을 가지고 실험을 했고 독서를 특히 즐겼다. 좋아했던 책이 Dante의 神曲이라고 전한다.

Natta가 아홉 살 때 그의 일기장에 달팽이에 관한 觀察記錄이 나오는데 달팽이의 나선형 집은 건축가들에게 흥미 있을 것이고 들락날락하는 두 뿔은 천체망원경을 연상케 한다고 쓰여 있는데, 아마도 이것이 그의 나선형에 관한 최초의 관심이었을 것이고, 이런 나선형 구조는 후에 polypropylene의 나선형 구조를 찾아내는데 도움이 되었을 지도 모른다.

Natta는 Genoa大學에서 처음 두 해는 수학을 공부했는데 1921년에는 Milano로 옮겨서 Milano工科大學에 化學專攻으로 수학을 시작하게 된다. Milano大學에 입학하면서 그는 즉시 실험실에서 일을 시작했는데 Giuseppe Bruni 교수의 Institute of General Chemistry의 연구실이었다. 이때 Bruni교수의 조교수로

Giorgio Renato Levi(뒤에 다시 언급할 것임)가 있었다. 이때 Bruni교수는 Nobel 화학상을 받은 J. H. van't Hoff의 제자였다. Natta는 집안사정도 좋아서 학교 실험실 외에 그의 집에도 잘 구비된 실험실을 가지고 있었다. Natta는 21세때 학교를 졸업했는데 계속해서 Bruni 교수의 조수로 남아 실험을 계속하였다. Natta는 Bruni교수의 연구실에서 일하면서 기초와 응용이 잘 조화된 분위기를 느끼고 있었는데 Bruni 교수는 다음과 같이 말하였다. “이론과 응용의 큰 차이점은 후자가 풀기 어렵다는 것이다. 왜냐하면 공업적 응용이 성공하려면 이론적인 연구에서 생각할 필요가 없는 많은 문제들을 풀어야 하기 때문이다.” Natta는 또한 “지식의 원천을 일단 얻으면 그것을 응용해야 한다”고 믿고 있었다. Natta가 후에 실험실에서 얻은 결과를 공업적으로 응용하여 큰 성과를 얻는 데는 그의 이러한 믿음이 주효했을 거라 생각된다.

Natta는 1935년에 문과출신의 Rosita Beati와 결혼했다. 이들은 신혼여행으로 Vienna 대학의 X-ray 결정학 교수였던 H. Mark 교수를 방문했던 것으로 알려져 있는데 이러한 방문과 대담은 후에 Natta가 X-ray 結晶學을 공부하게 된 계기가 되었다고 믿어진다. 부인 Rosita Beati는 화학자는 아니었지만 매우 활발한 여성이어서 Natta의 연구사업에 많은 도움을 주었을 뿐만 아니라, 대외적인 관계에도 활발하여 매년 800통의 크리스마스 카드를 송부하였으며, Natta의 Nobel상을 위해서 적지 않게 로비를 한 것으로 알려져 있다.

Natta가 입체규칙성 중합체를 처음 발견했을 때 그 이름(generic name)을 짓는데 부인 Rosita와 相議 하었다고 한다. Greek으로 지어야 되겠다는 생각을 했지만 Natta는 Greek을 잘 몰랐다. 따라서 Rosita는 Greek을 잘 알고 있었고, isotactic, syndiotactic, atactic의 명칭을 제안하였다. 한편, 주위 사람들에게 의하면 그는 건망증이 심한 사람이었다고 전하는데 한번은 그의 아들과 산책을 나갔다가 혼자 돌아와서는 “내 기억에 누구와 같이 나갔었는데”라 했다고 한다. 1968년에 부인 Rosita가 세상을 떠났을 때 Natta에게는 큰 불행이었다. Natta는 1950년대부터 불치병으로 고생하고 있었으며, Nobel상을 받을 당시에서 사람들의 부축이 없이는 거동이 어려웠다. 1960년대 초 H. Mark의 65세 기념 심포지움이 Brooklyn에서 개최되었는데 이때에도 Natta는 부축하고 참석하였다 (이때 필자가 Natta를 처음 보았다).

Natta는 비록 몸은 불편했지만 일을 계속하였고 부인이 세상을 떠났을 때는 더욱 악화되었다. 1973년에 그는 은퇴를 하였고 세상을 떠나기 까지 6년을 Bergamo (그의 출생지)에서 딸의 시중을 받으며 지냈다. 향년 76세였다.

3. Natta의 學問分野

Natta가 學部시절 Bruni교수 밑에서 공부할 때는 유기합성을 전공하고 있었는데 그 중에서도 유황화합물의 합성을 하고 있었다. 그래서 학교 졸업 후에는 軍에 입대하여 軍의 화학센터에서 mustard gas의 유도체들을 합성하였다. 합성한 화합물을 그는 직접 자기 손목에 실험해 보곤 했는데, 물질이 생겼고 흉터가 여러 해 동안 볼 수 있었다. 또한 그는 methanol과 다른 알코올들의 합성을 연구하였는데 이때 그는 합성반응에 이용되는 촉매들을 공부할 기회를 가졌다. 第二次世界大戰에는 合成고무의 제조에 필요한 butadiene의 생산에도 관여하고 있었다.

Natta가 본격적인 연구활동을 시작하면서 X-ray 결정학을 공부하기 시작했는데 Volta재단에서 받은 연구비로 독일 Freibrug에 X-ray 分析을 공부하러 갔었다. Freibrug에서 그는 뜻하지 않게도 H. Staudinger 교수와 만나게 되고 이때 Natta는 고분자의 이야기를 들었던 것으로 전해진다. Natta가 Freibrug에서 돌아올 때 고분자 시료들을 얻어와서 계속해서 X-ray 分析을 하였다.

Natta는 곧 Pavia, Rome과 Turin의 大學들의 교수를 지내게 되는데, 1939년에 모교인 Milano工大의 공업화학교수로 취임하였으며 평생을 이 대학에서 교수 생활을 했다.

Milano工大의 교수자리는 M. G. Levi교수가 떠나게 됨으로써 생긴 자리인데 당시 Levi교수는 이탈리아 정부의 반유대법에 의해서 해임됐던 것이다. Levi교수는 이때 Institute of Industrial Chemistry의 책임자였는데 合成연료에 관한 일을 하고 있었다. Levi는 독일군의 점령하에서 스위스로 망명을 했으며 전쟁 후에 다시 이탈리아로 돌아온다. 아직도 Natta가 반유대주의자가 아닌가 하고 의심하는 사람도 있는데, Natta가 당시 검은색 셔츠를 입고 다녔던 것이 후에 구설수에 오르게 된 원인이 되었다.

Milano 공대의 교수로 취임 후, 처음 20년간이 Natta 교수의 생애 중 가장 활발하게 연구업적을 낸 기간이었다. 물론 후에 Nobel상을 타게 된 업적도 이때 이룩된 것이라 할 수 있다. 第二次大戰 후에 미국 여행을 했는데 Natta는 美國 大學의 연구진들이 산업계와 긴밀한 관계를 유지하면서 일하는 것에 대하여 깊은 인상을 받았다. 그는 귀국 후에 Montecatini社와 특별한 계약을 맺고, 화학과와 공업화학과의 졸업생들을 현장에서 훈련받는 program을 만들었다. 이 회사의 managing director였던 P. Giustiani와 친구 사이였다. Montecatini社로부터 적극적인 재정지원으로 Natta는 좋은 실험실을 꾸밀 수 있었고, 많은 훌륭한 연구를 진행시킬 수 있었다.

4. 중합촉매의 研究

K. Ziegler (1898-1973)는 高分子化學者는 아니었다. 그는 유기화학자로서 alkylaluminum과 ethylene의 반응을 연구하고 있었다. Al과 chain사이에 ethylene이 insertion되는 반응을 검토하고 있었다. 이 반응의 생성물인 ethylene의 oligomer를 합성하고 그 반응을 가수분해 하여 생성되는 긴 사슬의 알코올을 합성하고 이 알코올로 계면활성제를 개발하고자 했다.

Ziegler는 이 연구결과를 1952년 Frankfurt에서 열린 독일 화학회에서 강연발표를 했다. 이때 Natta는 35세였는데 Milano 工科大学의 工業化學科長(Institute Direct)이었고 조교수급의 실력 있는 조수들을 거느린 큰 연구팀을 가지고 있었다. 또한 Montecatini社로부터 막대한 연구비를 지원 받고 있는 터였다. Ziegler의 연구를 이탈리아에서 공업화하는 권리를 얻고 대신 그의 연구소에 연구비를 제공하며 연구결과를 Montecatini社가 제공받겠다는 계약을 맺게 된다. 名將은 名將을 안다고 Ziegler의 연구와 그의 능력을 Natta는 알아 보았던 것이다.

Natta는 곧 연구실에서 P. Chini와 3인의 똑똑한 젊은 연구원들을 Ziegler의 석탄 연구소 (Kohlen Forschung)에 파견하여 발화성의 유기금속화합물의 취급법을 배우도록 하였다. Natta의 이러한 조치는 Natta 자신의 연구는 물론 Montecatini社에도 큰 業績을 가져왔음을 말할 것도 없다. 압력반응기를 사용하여 Et_3Al 와 CH_2CH_2 의 반응에 있어서 Ziegler는 이상한 연구결과를 가끔 얻었는데 이러한 결과가 압력반응기를 만드는 재료에서 용출되어 나오는 Nickel불순물에 의한 것이라는 것을 발견했다. 이에 착안한 Ziegler는 전이금속화합물을 첨가하여 이루어지는 반응촉매를 연구하게 된다. 연구소의 창고에 있던 zirconium acetylacetonate를 Et_3Al 에 첨가하여 사용한 결과 nickel 경우와는 다르게 高分子量의 polyethylene이 생성되었던 것이다. 이것이 1953년 10월 26일에 일어났다. 올해부터 만 50년 전 일이다. 곧 Ziegler는 이와 같이 ethylene이 상온상압에서 중합한다는 것을 알았지만, propylene의 중합은 실패하고 있었다. 후에 반응기를 수리하여 다시 시도한 결과 propylene도 중합됨을 알았다. 그러나, 스스로 집필한 특허청구범위를 넓히려는 변리사의 충고에 대해 “말이 안됩니다. Propylene을 중합하지 않아요”라고 했다. Ziegler는 高分子學者도 아니었고, 또 공업적인 응용에는 크게 관심이 없었다고 한다. 한 때 H. Mark 교수가 Ziegler를 만났는데 조그마한 흰 덩어리를 보여 주면서 이런 것을 무엇에 쓰겠냐고 묻기도 했다고 한다.

Ziegler 실험실에서 이러한 연구결과들은 Chini와 같은 사람들에 의해서 곧 Natta에게 전해졌다. Natta는 이러한 정보를 가지고 나름대로 많은 연구를 진행시키게 된다. 그는 고분자화학, X-ray 결정학에 밝았고, 촉매에 관한 경험도 가지고 있었다. Natta는 ethylene중합을 시험해 본 다음 propylene중합에 착수했다. Chini가 실험적으로 propylene중합에 성공한 것이 1954년 3월 11일이었다. Natta는 notebook에 “오늘 우리들은 polypropylene을 만들었다.”라고 적었다. Natta는 Ziegler와는 달리 이러한 촉매가 여러가지 olefins의 중합반응에도 유효할 것이라고 생각했고 본격적인 중합반응의 연구에 착수했다. 당시의 유럽의 대학들은 교수들에게 권한이 집중되어 있어서 대대적인 인력을 어떤 특정한 연구에 투입하는 일이 가능했다. 당시 Natta의 연구팀의 일원이었던 P. Pino는 당시를 회고하기를 “우리들은 Natta교수의 명령으로 그때까지 하고 있던 일을 모두 중단하고 중합촉매에 관한 일을 시작했다.” Ziegler의 유기화학자들로 된 연구팀과는 달리 Natta의 고분자연구원들의 집단에게는 이러한 새로운 중합촉매에 관한 연구는 斬新한 연구테마의 寶庫였다. 만 4년 이내에 Natta의 연구실은 200편이 넘는 중요한 논문을 발표하였다.

한편 압력반응기를 改良 수리한 후 다시 실험을 계속한 Ziegler연구실은 propylene중합에 성공했는데, 이때가 1954년 6월이었다. Natta의 실험실에 비해 3개월이 늦었다. Ziegler는 Montecatini社와의 계약도 있고 해서 polypropylene의 시료와 같이 보고서를 Montecatini社에 보냈는데 Montecatini社는 이미 특허신청을 마쳤다고 회신했다. Ziegler가 당연히 놀랄 만한 일이었다. 후에 변호사를 통하여 많은 이야기가 오갔는데, 결국 Ziegler가 30%, Montecatini사가 70%의 특허권 소유를 갖기로 결정됐다. 두 巨物 사이에 그 후로 소원한 관계가 계속되고 있었는데 學界를 위해서 不幸한 일이라 하겠다. Ziegler가 Montecatini사에 보낸 보고서에 있는 내용으로 더욱 활발한 연구가 진행되었는데 $TiCl_4$ 보다 $TiCl_3$ 를 사용하면 더 효과적이고 높은 결정성의 폴리머를 얻을 수 있다는 것도 발견했다. Natta는 생성된 polypropylene을 X-ray 분석해서 3_1 -helix를 이룬다는 것도 명확히 했고, isotactic, syndiotactic 중합체의 개념을 도입했으며, 드디어는 세 계고분자과학계의 주목을 끌기에 이르렀다.

Natta의 polypropylene에 관한 처음 paper가 1954년 12월에 *J. Am. Chem. Soc.*에 투고 되었는데 한 referee는 촉매의 제법이 너무 내용이 없다는 이유로 거절했는데, 당시 editor였던 P. Flory교수에 의해서 통과시키기로 결정되었었다. Natta는 의도적으로 촉매에 관한 자세한 기록을 회피했다고 전한다. 1958년 당시 고분자 연구의 중심지라고 알려졌던 Brooklyn 공과대학 (H. Mark가 고분자연구소장)에서 세미나를 했는데, H. Morawetz 교수는 회고하기를 그의 슬라이드는 도저히 읽을 수가 없었다고 말했다. 이는 모두 Natta교수의 고의적인 행동이었다. Natta는 polypropylene을 성공적으로 얻었으면서도, Ziegler에게 일체 이야기가 없었다. 후에 Ziegler는 자기가 그렇게 Natta를 위해서 도와 주었는데 하면서 섭섭해 했다고 한다.

Natta는 중합촉매의 연구를 시작한 후 10년 동안 130가지의 새로운 입체규칙성 polyolefins을 합성하였으며 그들의 구조를 규명하고 성질들을 밝혔다. 610편의 논문이 발표되었고 316개의 특허를 냈다. 하지만 Natta는 paper에서 “Should I begin a new, I would devote my life again to research!”라고 썼다.

5. 後記

Natta교수 연구실에서 여러 가지 촉매들이 개발되었지만, 그 후에도 학계는 물론이고 산업계에서 많은 연구가 진행되었으며 눈부신 발전을 해 왔다. 第二世代 촉매라 불리는 三成分界촉매들이 개발되었고 다음에는 metallocene 화합물을 이용하는 single site촉매들이 개발되었다. 얼마전부터 촉매의 구조를 규명하고 새로운 착화합물의 합성에 무기화학을 전공한 사람들이 적극 참여하게 되었다. 독일의 W. Kaminsky 같은 사람이 좋은 예다. 최근에 특히 Caltech의 R. H. Grubbs, MIT의 R. R. Schrock, North Carolina의 M. Brookhart 등에 의한 새로운 중합촉매 연구는 흥미롭다. 이 전이 촉매들은 주로 hydrocarbon monomers 등의 중합에만 유효했지만 새로운 촉매들은 polar functional group을 갖는 단량체들의 중합에 유효하기 때문이다.

앞으로 많은 새로운 구조의 중합체를 합성할 수 있는 촉매들이 개발될 것인데 polar group을 갖는 monomer의 입체규칙성 중합이 있고, 또한 hydrocarbon monomers의 중합에 있어서도 mer의 서열이 조절된 입체규칙성 공중합체의 합성들이 풀어야 할 문제로 남아있다.

끝으로 Natta교수 탄생 100주년을 맞이하여 그의 생애와 업적을 한번 더듬어 볼 기회를 갖게 된 것을 다행스럽게 생각하며 우리나라의 高分子學界에도 이런 사람이 어느 때인가 배출되기를 기대하여 본다.

본 원고를 정리하는데 KAIST 화학과 연구실의 변광수군의 수고가 많았다.

참고문헌

1. *Chem. & Eng. News*, Feb. 10 (2003).
2. *Chem. & Eng. News*, Mar. 3 (2003).
3. 高分子, **51**(June) (2002).
4. S. Carra, F. Parisi, I. Pasquon, and P. Pine, “Guilio Natta, Present Significance of His Scientific Contribution”, Milan, 1982.