

## 폴리(N-비닐-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈)의 합성 및 성질

최남석\* · 이명훈 · 조의환

한국과학기술원 이학부 화학과

\*터키중앙연구소

(1983년 3월 17일 접수, 1983년 4월 2일 심사완료)

**요약 :** 새로운 단량체인, N-비닐-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈을 N-(2'-히드록시에틸)-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈의 탈수 반응에 의해서 합성하였으며, 자유라디칼 개시제를 사용하여 65%의 수율로 중합체를 얻는데 성공하였다. 이 중합체는 벤젠, 클로로포름, 메탄올, 에탄올 및 사염화 탄소 등의 여러 유기 용매에 잘 용해되었으나 물에는 용해되지 않았다. 또한 이 중합체와 요오드의 착물 형성 실험을 16% 에탄올 수용액에서 중합체의 농도를 증가시켜가면서 조사하였으나 폴리(N-비닐-2-피롤리돈)과는 달리, 요오드와 착물 형성을 하지 않음을 알 수 있었다.

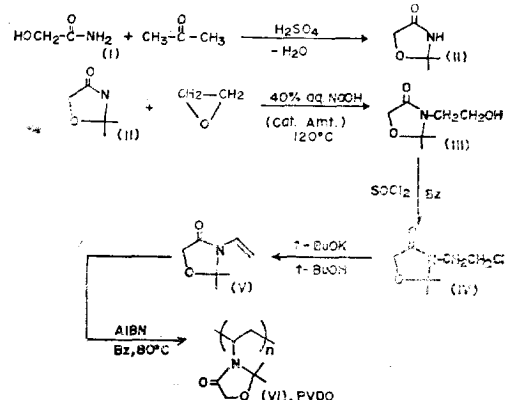
### 1. 서 론

환상 혹은 열린 사슬의 N-비닐 아미드는 이미 여러가지가 합성되어 있으며 그 중에서 대표적인 것으로 N-비닐-2-피롤리돈을 들 수 있다. 이의 중합체인 폴리(N-비닐-2-피롤리돈) (이하 PVP)은 Reppe공법<sup>1</sup>에 의해 공업적으로 대량 생산되어 2차 대전 중에는 대용 량형으로서 사용되었고, 그 밖에도 다양한 용도로 사용되고 있어서 이미 이에 대한 연구는 많이 보고<sup>2</sup>되어 있다.

PVP의 특성과 용도를 살펴보면, 우선 PVP는 대부분의 유기용매뿐 아니라, 물에도 녹는 수용성 고분자로서, 알려진 바에 의하면 1몰의 단량체에 0.5몰의 물이 포함될 수 있으며<sup>3</sup>, 여러 화합물과 착화합물을 형성하는 성향이 있다<sup>4</sup>. 요오드와는 강력한 착화합물을 이루어서 클로로포름으로도 추출되지 않으며 이때의 요오드의 증기압은 0에 가깝다<sup>5</sup>.

이와 같은 특성 및 용도 때문에 PVP를 비롯한 여러가지 환상 비닐 아미드 고분자에 대한 연구가 이미 진행되어 왔으며 PVP와 구조적으로 유

사한 옥사졸리돈 고리에 대한 연구는 의의가 있다고 하겠다. 그러나 치환기가 달려 있지 않은 4-옥사졸리돈은 아직 그 합성이 보고된 바 없으므로, 본 연구는 4-옥사졸리돈 자체의 합성보다는 이의 N-비닐화와 중합 그리고 고분자의 물성에 대한 기초적인 연구를 시도하는데에 그 목적을 두었다. 또한 이 중합체를 PVP와 비교하기 위해서 PVP의 특성중의 하나인 고분자-요오드



Synthetic Scheme of Poly(N-vinyl-2,2-dimethyl-4-oxazolidone)

착물 형성에 대한 실험을 행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료 및 시약

1,4-디옥산은  $\text{NaBH}_4$ 와 함께 환류한 후 증류하여 사용하였고, 무수 벤젠은  $\text{CaH}_2$ 와 함께 환류한 후 끓는점  $79.5\text{--}80.1^\circ\text{C}$ 의 것을 증류하여 사용했다. 무수 t-부탄올은 소량의 황산 마그네슘을 섞고 흔들어, 걸러낸 뒤 사용했으며 나머지 시약은 국내외의 특급 혹은 일급 시약을 그대로 사용했다.

### 2-2. 실험

#### 2-2-1. 합성

글리콜릭 아마이드(I) : 500g의 70% 글리콜산 수용액을 감압 증류하여 물을 제거한 뒤 3l 둥근 플라스크에 넣고 450ml의 에탄올, 1l의 벤젠을 넣고 진한 염산 15-20 방울을 가해서, Dean-Stark 장치로 물을 완전히 제거하였다. 다음 벤젠과 에탄올을 감압 증류한 후 글리콜릭 에스테르를 분별 증류하여 정제하였다. 끓는점은  $59\text{--}61^\circ\text{C}$ (13 mmHg)이고 수율은 약 70%였다. 이렇게 얻은 글리콜릭 에스테르를 3l 플라스크에 넣고 얼음/소금 증탕으로 약 15분간 냉각한 후 미리 냉각된 암모니아 수용액 300ml를 서서히 가하고 30분간 저어준 뒤 이와 같은 과정을 한번 더 반복하고 2시간 동안 저었다. 물을 감압 증류한 다음 플라스크를 냉각시켜주어 백색의 고체가 생성되면 이를 에틸아세테이트/에탄올(60 : 40 v/v)에서 2회 재결정하고 수율 80% 정도로 글리콜릭 아마이드(I)를 얻었다. 녹는 점은  $120^\circ\text{C}$ 이었다.

2,2-디메틸-4-옥사졸리돈(II) : 250ml 둥근 플라스크에 7.5g의 (I)과 116g의 아세톤을 넣고 0.8g의 진한 황산을 가한 다음 Soxhlet 장치를 부착하고 티블(thimble)에 약 10g의 CaO를 담아서 8시간 동안 환류하였다. 반응물은 짙은 오렌지 색을 띠었으며 반응에 의해 생긴 물은 CaO에 의해 제거되었다.  $\text{BaCO}_3$ 를 가하여 중화하고 용매를 감압 증류한 후 클로로포름으로 추출하여 노란색 고체를 얻었다. 이를 벤젠에서 2-3회 재결정하여 무색투명한 비늘 모양의 결정(II)를 얻었다. 수율은 65%이고 녹는 점은  $94\text{--}98^\circ\text{C}$ 이었다.

$^1\text{H NMR}(\text{CCl}_4)$  ; ppm. 1.45(6H, s, 2- $\text{CH}_3$ ), 4.19(1H, s,  $-\text{CH}_2-$ ), 9.15(1H, br, NH)

N-(2'-히드록시에틸)-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈(III) : 드라이 아이스/아세톤으로 미리 냉각시킨 고압 반응기에 5.7g의 (II)와 5ml 에틸렌 옥사이드, 75ml 1,4-디옥산을 넣고 40% 수산화 나트륨 수용액 0.25ml를 가한 후 반응기의 뚜껑을 잘 막고  $120\text{--}130^\circ\text{C}$ 에서 7시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 다음 1,4-디옥산을 감압 증류한 후 20ml의 증류수를 가하고 150ml의 메틸렌 클로라이드로 세번에 나누어 추출하였다. 유기층을 모아 진공 증류하여 끓는 점  $91\text{--}94^\circ\text{C}$ (0.05mmHg)에서 불순한 생성물(III)을 얻었는데 이를 다시 한번 분별 증류하여 끓는 점  $93.5\text{--}94^\circ\text{C}$ (0.05 mmHg)의 순수한 2'-히드록시에틸 유도체(III)를 55%의 수율로 얻을 수 있었다.

$^1\text{H NMR}(\text{CCl}_4)$  ; ppm. 1.45(6H, s, 2- $\text{CH}_3$ ), 3.30(2H, t,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 3.70(2H, t, N- $\text{CH}_2-$ ), 4.20(2H, s,  $-\text{COCH}_2-\text{O}-$ ), 4.45(1H, s,  $-\text{OH}$ )

N-(2'-클로로 에틸)-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈(IV) : 8.69g의  $\text{SOCl}_2$ 와 10ml 무수 벤젠을 500ml 플라스크에 담고 Friedrichs 냉각기를 장치한 다음 적하 깔대기에 4.069g의 (III)과 10ml 무수 벤젠을 잘 섞어 담은 후 약 1시간에 걸쳐 위의 용액에 천천히 적가했다. 반응물은 무색에서 적갈색으로 변화하면서 열이 발생했는데 (III)의 적가가 완전히 끝난 후 기름 증탕으로  $85^\circ\text{C}$  정도를 유지시키면서 8시간 동안 환류시켰다. 상온으로 식힌 후 약 10시간 정도 건조 질소를 통과시켜서 반응 용기 속의 HCl 등의 기체를 제거한 뒤 약 8g의  $\text{NaHCO}_3$ 를 가해서 산성 용액을 중화시켰다. 생긴 염을 기름 증탕으로 제거하고 환성 분말 탄소로 탈색하여 갈색의 투명한 용액을 얻었다. 이를 진공 분별 증류하여 약 60%의 수율로 (IV)를 얻었으며 끓는 점은  $60\text{--}61^\circ\text{C}$ (0.1mmHg)이었다.

$^1\text{H NMR}(\text{CCl}_4)$  ; ppm. 1.45(6H, s, 2- $\text{CH}_3$ ), 3.70(2H, t,  $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ), 3.75(2H, t, N- $\text{CH}_2-$ ), 4.20(2H, s,  $-\text{COCH}_2\text{O}-$ )

N-비닐-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈(V) : 53ml의 무수 t-부탄올과 3.05g의 금속 칼륨을 100ml 플라스크에 넣고 약 3시간 환류하여 얻은 칼륨

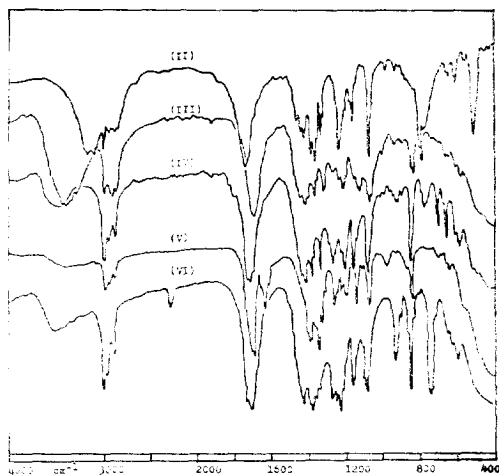


Fig. 1. Infrared spectra of the 4-oxazolidone derivatives.

- (II) 2,2-Dimethyl-4-oxazolidone
  - (III) (2'-Hydroxyethyl)-2,2-dimethyl-4-oxazolidone
  - (IV) (2'-Chloroethyl)-2,2-dimethyl-4-oxazolidone
  - (V) N-Vinyl-2,2-dimethyl-4-oxazolidone
  - (VI) Poly(N-vinyl-2,2-dimethyl-4-oxazolidone)
- \* (II)~(V) : NaCl, (VI) : KBr

t-부톡사이드의 t-부탄올 용액에 12.22g의 순수한 (IV)를 약 30분에 걸쳐 한방울씩 가했다. 이때 열이 발생하여 환류상태가 되었는데 이후 20시간 정도 이 온도를 기름 중탕으로 유지시켰다. 염화 칼륨 염을 기름 증이고 걸러낸 후 활성 분말 탄소로 탈색하고 2번의 진공 증류를 하여 끓는 점 35-37°C(0.1mmHg)에서 65%의 수율로 순수한 (V)를 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR(CCl<sub>4</sub>) ; ppm. 1.60(6H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 4.25(2H, s, -COCH<sub>2</sub>O-), 4.75(2H, q, =CH<sub>2</sub>), 6.7(1H, q, -CH=)

**2-2-2. 중합**

폴리(N-비닐-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈)(VI) : 약 200mg의 (V)와 6mg의 AIBN, 400mg의 무수 벤젠을 앰플에 넣고 진공 상태에서 봉한 후 중탕의 온도를 75-80°C로 유지시키면서 약 12시간 정도 반응시켰다. 이를 석유 에테르로 재침전시킨 후 45°C 정도에서 진공 건조기로 완전히 말리고, 이와 같은 과정을 3회 반복하여 65%의 수율로 순수한 (VI)를 얻었다.

**2-2-3. 고분자와 요오드의 착물 형성**

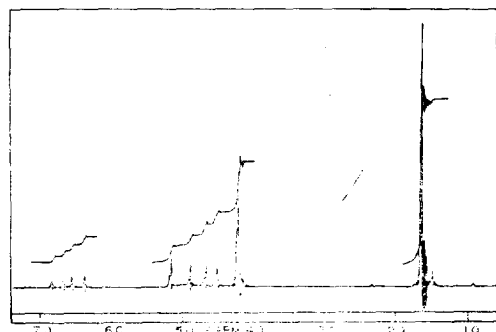


Fig. 2. NMR spectrum of N-vinyl-2,2-dimethyl-4-oxazolidone(60MHz, room temp., in CCl<sub>4</sub>).

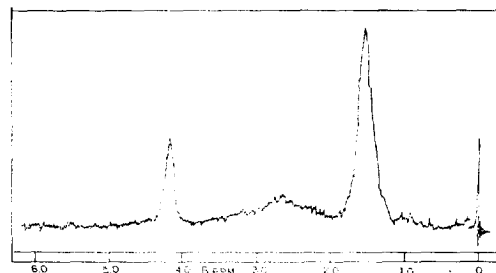


Fig. 3. NMR spectrum of poly(N-vinyl-2,2-dimethyl-4-oxazolidone) (60MHz, room temp., in CCl<sub>4</sub>).

16% 에탄올 수용액에서 요오드의 농도를 고정하고 고분자의 농도를 증가시켜가면서 자외선 흡수 스펙트럼을 조사하였다.

**3. 결과 및 고찰**

4-옥사졸리돈 자체의 합성은 아직 발표된 바가 없으며, 따라서 이에 대한 고분자로서의 특성은 전혀 알려진 바가 없다. 다만 모체 화합물이 합성 가능한 2-옥사졸리돈에 대한 연구는 1950년대부터 진행되어 왔으며 N-비닐-2-옥사졸리돈의 합성 경로만도 여러가지가 발표되어 있다<sup>6,7</sup>. 따라서 4-옥사졸리돈의 고분자에 대한 연구는 이미 합성되어 있는 4-옥사졸리돈 유도체들 중에서 가장 모체 화합물에 가까운 2,2-디메틸-4-옥사졸리돈을 대상으로 하여 실행하였다.

**3-1. N-비닐-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈의 합성\***

N-비닐-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈은 전기한 바와 같이 4-옥사졸리돈계로서는 최초로 보고되는

폴리(N-비닐-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈)의 합성 및 성질

단량체로서 2,2-디메틸-4-옥사졸리돈의 2-히드록시 에틸화 반응과 염소화 반응, 탈염화 수소 반응에 의하여 얻을 수 있었다.

2,2-디메틸-4-옥사졸리돈(II)과 에틸렌 옥사이드의 반응은 염기를 사용하며, 직접 냉각된 상태의 에틸렌 옥사이드를 적가하는 방법이 있으나 온도를 높일 수 없어서 실제로는 적당치 못하므로 고압 반응기를 사용하여 1,4-디옥산 용매에서 반응시켰다. 그 결과 55%의 수율을 원하는 화합물을 얻었으며 나머지 일부의 반응물(II)는 가수분해가 일어나는 것 같았으나 확인할 수는 없었다. 또 에틸렌 옥사이드의 양이 너무 많은 경우에는 이중 혹은 삼중 히드록시 에틸화된 화합물이 생기는 것을 확인하였다.

2'-염화에틸 유도체(IV)는 2차 증류 후에도 독특한 자극성 냄새가 나는데 이는 N-(2'-클로로에틸)-2-옥사졸리돈과 비슷한 현상으로 염화 수소가 해태로 고리에 착물로 결합하기 때문으로 보인다<sup>5</sup>.

이상의 4-옥사졸리돈 유도체들은 NMR과 IR에 의해 쉽게 확인 되었으며(Figure 1~3) 이에 대한 자세한 설명은 약하기로 한다. 다만 N-비닐 유도체(V)의 경우는 비닐기의 가리움 위치에 놓인 각 수소원자들 때문에 고리 안의 수소원자들은 2,2-디메틸-4-옥사졸리돈(II)의 경우보다 0.05~0.15ppm 정도 아래쪽으로 이동하였음을 확인할 수 있다. 이들 유도체들에 대해서 2-옥사졸리돈과 2-피롤리돈의 경우와 비교하여 Table 1에 정리하였다.

3-2. 중합 및 물성

단량체(V)의 중합은 AIBN과 BPO를 개시제로 3wt.% 사용해서 각각 시도해 보았는데 AIBN의 경우 공기와의 접촉이 없을 경우, 반응 후에도 무색투명한 용액으로 몇번의 재침전 후 순백색의 고분자를 얻었으며 공기와 접촉했을 경우는 약간 노란색의 고분자가 얻어졌고, 5번의 재침전에도 색이 약간 남아 있었다. BPO를 사용한 경우에는 여러가지 반응 조건의 변화에도 불구하고 반응 후 노란색의 용액이 되었는데 재침전 결과 3% 이하의 수율을 나타내서 중합에 적당치 못하다는 결론을 얻었다. 그 이유는 퍼옥사이드의 경우 단량체와의 산화 환원 반응이 중합 속도보다도 더 빠르게 일어나서 개시제가 소모되는 것 때문으로 추측되는데<sup>6</sup> 이는 N-비닐아미드에서 흔히 나타나는 현상으로 보고되어 있다<sup>7</sup>. 이와 같이 얻은 폴리(N-비닐-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈)(PVDO, (VI))의 점도 측정 결과는  $\eta_{inh} = 0.0321$ (dl/g)로 나타나서(0.5g/100ml, 벤젠 25°C) 분자량은 그리 크지 않음을 알 수 있었으며 각종 용매에 대한 용해도 실험 결과 단량체(V)는 물과 대부분의 유기용매에 잘 녹았으나, 중합체의 경우는 처음 예상했던 바와는 달리 물에는 녹지 않았으며, 메탄올, 클로로포름, 사염화 탄소 등 대부분의 유기용매에는 잘 녹았다.

특히 물에서는 고분자의 팽윤 현상이 나타나서 끈적끈적한 gel 상태로 되었으나 가열해도 더 이상 용해되지는 않았다. 다만 16%의 에탄올 수용액에서는 가열하면 고분자를 용해할 수 있었다. 이와 같이 PVP에 비해 친수성기인 산소를 더 갖고 있는데도 물에 녹지 않는 이유는 아다도 고리

Table 1. Physical Properties of 4-Oxazolidone Derivatives

Compound (Where R Is)	4-Oxazolidone $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CON-R}$		2-Oxazolidone $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCON-R}$		2-Pyrrolidone $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON-R}$	
	b.p.(°C)	mmHg	b.p.(°C)	mmHg	b.p.(°C)	mmHg
-H	(m.p. 98°)		200°	21	245	760
-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	93-94°	0.05	(m.p. 90°)		(m.p. 25°)	
-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	60-61°	0.1	162°	1.0	142-143°	2.3
-CH=CH <sub>2</sub>	35-37°	0.1	100°	0.1	118-119.5°	7.0
			70°	0.1	94-96°	13-14

에 치환된 두개의 메틸기에 의한 영향으로 보인다.

### 3-3. 고분자와 요오드의 착물 형성

보통 고분자와 저분자량 물질과의 착물은 두가지 종류로 나뉘어지며, 그 하나는 폴리( $\alpha$ -비닐 나프탈렌)과 강한 전자 수용체 사이의 전하 이동 착물 형성과 같은 예로서 고분자의 각 반복 단위가 저분자량 유사체의 경우와 같은 방식의 착물 형성을 하는 것이고, 다른 하나는 아밀로스와 요오드처럼 협동 현상(cooperative phenomena)에 의해 착물을 안정화 시키는 것이다<sup>10</sup>.

PVP와 요오드의 착물은 그 결합의 특성이 확실히 알려져 있지 않는데<sup>11</sup>, Immergut<sup>12</sup>에 의하면 PVP가 요오드의 자외선 스펙트럼을 변화시키는 것을 발견하여 이를 협동 현상에 의해 설명하였고, Eirich<sup>13</sup>는 PVP의 반복 단위당 1개의 요오드 원자가 결합하는 것을 확인하고 이를 전하 이동 착물과 같은 이온 결합성 착물이라고 주장하였다. 그러나 PVDO의 요오드 착물에 대한 실험은 PVP와 비교할 만한 결과를 나타내었다. 즉, PVP의 경우 요오드와 착물 형성을 해서 고분자의 농도에 따라 290nm에서의 흡수도가 현저히 증가하였으며, 250nm 근처에서 나타났던  $\lambda_{max}$ 는 260nm 정도로 약 10nm 이동하였는데 비해, PVDO의 경우 고분자 농도에 관계없이 변함없는 흡수 스펙트럼을 나타내어 결국 요오드와의 착물이 형성되지 않음을 보여 주었다. PVP의 경우와 비교할 때 이는 4-옥사졸리돈 고리에 치환된 두개의 메틸기가 입체효과(steric effect)나 유도효과(inductive effect)에 의해 요오드와의 착물 형성을 방해하는 것으로 추측되지만 확인하지는 못하였다.

## 4. 결 론

4-옥사졸리돈계로는 최초의 단량체인 N-비닐-2,2-디메틸-4-옥사졸리돈을 2,2-디메틸-4-옥사졸리돈으로부터 얻었으며 이를 AIBN을 사용하여

자유 라디칼 중합시키는데 성공하였다. 이 중합체는 대부분의 유기용매에 잘 용해되었으나 물에는 용해하지 않고 평운 현상만이 관찰되었으며, 다만 16% 에탄올 수용액에서는 가열하면 용해되었다.

이 고분자의 요오드와의 착물 형성을 연구한 결과 PVP와는 달리 착물이 형성되지 않았으며, 그 이유는 4-옥사졸리돈 고리에 치환된 두개의 메틸기에 의한 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. W. Reppe et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **601**, 135 (1956).
2. "Encyclopedia of Polymer Science & Technology", **14**, 251, Interscience (1968).
3. L.E. Miller; F.A. Hamm, *J. Phys. Chem.*, **57**, 110 (1953).
4. W. Scholtan, *Die Macromol. Chem.*, **11**, 131 (1953).
5. PVP-Iodine, GAF Corp. Bulletin 7543-004.
6. E.K. Prechsel, *J. Org. Chem.*, **22**, 849 (1957).
7. A. Kuther, *J. Org. Chem.*, **26**, 3495 (1961).
8. K. Ito; M. Sekiya, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**(8), 1762 (1972).
9. O.F. Solomon et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1843 (1968).
10. "Macromolecules in Solution" H. Morawetz, 367, Inter-Science Pub. Inc., N.Y. (1965).
11. S. Siggia, *J. Am. Pharm. Ass.*, **46**, 201 (1957).
12. G. Oster; E.H. Immergut, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1393 (1954).
13. F. Eirich, *Chem. Eng. News*, **32**, 2768 (1954).

## Synthesis and Properties of Poly(N-vinyl-2,2-dimethyl-4-Oxazole)

Nam Sok Choi\*, Myung Hoon Lee and Iwhan Cho

*Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea*

*\* Lucky Research Institute, Daeduck, Choong Nam, Korea*

(Received March 17, 1983 ; Accepted April 2, 1983)

**Abstract :** A new monomer, N-vinyl-2,2-dimethyl-4-oxazolidone was synthesized by dehydration of N-(2'-hydroxyethyl)-2,2-dimethyl-4-oxazolidone, and was polymerized radically in benzene (65% conversion). The polymer was soluble in various organic solvents such as benzene,  $\text{CHCl}_3$ , methanol, ethanol,  $\text{CCl}_4$ , but not in  $\text{H}_2\text{O}$ . Complexation with iodine of this polymer was studied in 16% aq. ethanol solution with increasing the polymer concentrations. Being different from poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), poly(N-vinyl-2,2-dimethyl-4-oxazolidone) failed to show any complexation with iodine.