

## Polyparabanic Acid의 합성과 물성에 관한 연구

윤영구·김동국<sup>†</sup>·김양국\*

한양대학교 화학과, \*금성전선연구소

(1994년 9월 16일 접수)

### Synthesis and Properties of Polyparabanic Acid

Young Koo Yoon, Dong Kook Kim<sup>†</sup>, and Yang Kook Kim\*

Dept. of Chem., College of Science, Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

\*Polymer Laboratory, Gold Star Cable Research Inst., Anyang 430-080, Korea

(Received September 16, 1994)

**요약 :** Diisocyanate와 diamine으로 부터 중합된 polyurea를 거쳐 polyparabanic acid를 합성하는 방법이 연구되었다. 모델반응으로 N,N'-dimethylurea와 N,N'-diphenylurea를 pyridine존재 하에 oxalyl dichloride와 반응시켜 각각 N,N'-dimethylparabanic acid와 N,N'-diphenylparabanic acid를 합성하고 IR, <sup>1</sup>H-NMR, Mass 스펙트럼과 원소분석으로 구조를 확인하였다. Hexamethylene diisocyanate (HDI)와 aliphatic 또는 aromatic diamine을 DMF 중에서 상온 반응시켜 다양한 구조의 polyurea를 합성하였다. 이때 합성한 polyurea를 무수(無水) dichloroethane용매에서 피리딘을 촉매로 oxalyl dichloride와 반응시켜 polyparabanic acid를 합성하였다. IR 스펙트럼에서 polyurea의 3300 cm<sup>-1</sup> (NH)와 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O)의 흡수대가 반응후 사라지고 parabanic acid의 특성 흡수대가 1730 cm<sup>-1</sup> 와 1780 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 것으로 보아 polyparabanic acid가 합성 된것을 확인 할 수 있었다. Polyparabanic acid는 diamine의 구조에 따라 본질점도가 0.15~0.48 dL/g이었으며 TGA 분석에서는 10% 중량감소 온도가 370~458°C 사이에서 관찰되었다.

**Abstract :** Synthetic routes and properties of polyparabanic acid were studied. As model compounds, N,N'-dimethylparabanic acid and N,N'-diphenylparabanic acid were prepared by the reaction of N,N'-dimethyl urea and N,N'-diphenyl urea, respectively, with oxalyl dichloride in the presence of pyridine as a catalyst. The N-substituted parabanic acids were characterized by IR, <sup>1</sup>H-NMR, Mass spectroscopy and elemental analysis. Various polyureas were synthesized via polyaddition reaction of 1,6-hexamethylene diisocyanate with aliphatic or aromatic diamines in DMF solution. Then, the polyureas were treated with oxalyl dichloride to yield polyparabanic acids. Formation of polyparabanic acid was confirmed by the appearance of IR absorption at 1730 cm<sup>-1</sup> and 1780 cm<sup>-1</sup> which were assignable to the carbonyl stretching peaks of 5-membered ring in polyarabanic acid. Inherent viscosities of the obtained polyparabanic acids were in the range of 0.15~0.48 dL/g and the TGA data revealed 10% weight losses at 370~458°C whereas those of polyureas were in the range of 0.29~0.71 dL/g and 235~301 °C respectively.

**Keywords :** polyparabanic acid, polyurea, thermal resistance.

서 론

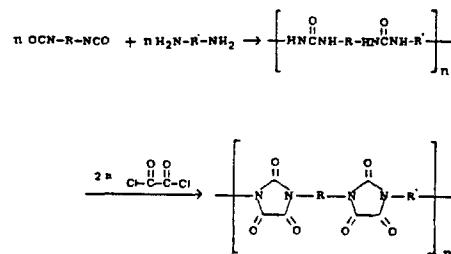
3개의 carbonyl group과 2개의 질소원자로 이루어져 있는 parabanic acid ring을 가지는 polymer. parabanic acid는 여러 polymer에 첨가제로 사용되어 그 polymer matrix가 유연성을 갖게 하거나 금속표면에 코팅할 때 전기절연성을 향상 시키기도 한다. 특히 전선의 괴복용 polymer에 첨가제로 사용되었을 때는 200°C 이상의 온도에서도 유연성과 전기절연성 및 우수한 열안정성을 유지하게 한다.

일반적인 polymer 설계 과정에서와 같이 polyp-arabanic acid의 경우에도 단량체의 화학구조 또는 중합방법에 따라 최종 수지의 물성이 달라지므로 이러한 요소들을 변화시켜 다양한 polymer 유도체를 개발하고 있다.<sup>1~4</sup>

Polyparabanic acid의 합성방법에는 크게 4가지가 있는데, 단량체로 부터 직접 중합하는 경우에는 1) parabanic acid와 formaldehyde를 직접 축·중합시켜 고분자를 얻는 방법과 2) 먼저 parabanic acid와 formaldehyde를 반응시켜서 새로운 단량체 N-hydroxymethylparabanic acid 또는 N,N'-dihydroxymethylparabanic acid를 합성 분리한 후 중합하여 polyparabanic acid를 합성하는 방법이 있다. 그러나 이러한 직접중합 방법은 단량체내의 parabanic acid ring이 쉽게 개환되며 polymer에 에테르 구조가 형성되는 결점이 있다.

Diisocyanate로부터 합성하는 방법에서는 먼저  
 3) diisocyanate와 HCN을 반응시켜 cyanoamide  
 를 합성한후 다시 다른 diisocyanate와 반응시키고  
 산으로 처리하여 polyparabanic acid를 합성하는  
 것으로서 isocyanate가 반응성이 크기 때문에 부반  
 응이 많이 발생하는 단점들이 보고되어 있다.<sup>3</sup>

4) 따라서 네번째 합성법에서는 앞의 두가지 제법에서 나타난 결점을 보완 하기위한 시도로 diisocyanate와 diamine을 반응시켜 urea group을 갖는 linear polymer 형태의 polyurea를 합성한 후 이 polyurea와 oxalyl dichloride를 반응시켜 polymer연쇄에 parabanic acid ring을 형성시키



## Scheme

는 방법<sup>4</sup>을 사용하였다(Scheme).

Polyurea법은 다양한 분자 구조를 갖는 polyparabanic acid의 설계가 가능하다는 장점을 갖는 반면 polyurea의 분자구조에 따라 oxalyl dichloride와의 반응성이 영향을 받게 된다. 따라서 본 논문에서는 parabanic acid ring의 형성 유무와 반응성에 대한 polyurea내의 aliphatic group과 aromatic group의 영향을 조사하기 위하여 모델 반응을 시도 하였다. 모델반응에 사용한 물질로는 N,N' -dimethylurea와 N,N' -diphenylurea를 선정하여 oxalyl dichloride와 반응시켜 parabanic acid모델 유도체를 합성하고 정밀 구조분석을 행하였다.

이와같은 반응을 기초로하여 diamine의 구조를 변화 시키면서 7종의 polyurea를 합성하고 이 polyurea와 oxalyl dichloride를 반응시켜 polyparabanic acid를 합성 하였으며 구조에 따른 물리적 성질을 조사하였다.

실험

**시약.** 모델반응에 사용한 N,N'-dimethylurea(시약 1급, 98%, b.p. 268–270°C, m.p. 105–108°C, Merck제품)와 N,N'-diphenylurea(시약 1급, 98%, b.p. 262°C, m.p. 239–241°C, Aldrich제품)는 정제 하지 않고 사용하였다.

Polyurea 합성시 사용한 hexamethylene diisocyanate (HDI)는 30 cm vigreux distillation column을 사용하여 감압 하에서 증류하였고 1,2-

diaminoethane(시약 1급, 99%, b.p. 118°C, Aldrich제품), 1,3-diaminopropane(시약 1급, 99%, b.p. 140°C, Janssen제품), 1,2-diaminopropane(시약 1급, 99%, b.p. 119~129°C, Aldrich 제품), 1,6-diaminohexane(시약 1급, 99%, Junsei제품), 4,4'-methylenedianilide(시약 1급, 99%, m.p. 89~91°C, Aldrich제품), 1,4-diaminobenzene(시약 1급, 97%, Fluka제품), 1,3-diaminobenzene(시약 1급, 98%, Fluka제품) 등도 정제 하지 않고 사용하였다.

Polyparabanic acid 합성 시 사용한 oxalyl dichloride(시약 1급, 98%, b.p. 62~63°C, Fluka 제품)는 정제 하지 않고 사용하였고, 용매 dichloroethane과 N,N'-dimethylformamide는  $\text{CaH}_2$ 를 사용하여 건조한 후 증류하여 사용하였다.

#### 모델 반응.

**N,N'-dimethylparabanic Acid 합성 :** 50 mL two-neck round flask에 N,N'-dimethylurea 930 mg(11 mmol)을 취하고 건조한 dichloroethane 25 mL를 첨가한 후 drying tube가 부착된 reflux condenser를 장치하였다. Flask에 촉매로 피리딘 5방울 정도를 가한 후 교반하면서 oxalyl dichloride 1 mL(12 mmol)을 첨가하고 50°C oil-bath에서 6시간 30분 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 감압하에서 dichloroethane을 제거하여 생성물을 1.39 g(수율 89%) 얻었고 메탄올로 재결정하였다. IR(KBr) 2950, 1780, 1730, 1480, 1390, 1270, 1180  $\text{cm}^{-1}$   $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  3.3(s, 6H) Anal.Cald. for  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$  : C(42.26), H(4.25), N(19.71). Found : C(42.61), N(19.63). MS(m/e) 142( $\text{M}^+$ )

**N,N'-diphenylparabanic Acid 합성 :** Drying tube를 부착한 reflux condenser가 장치된 50 mL two-neck round flask에 N,N'-diphenylurea 478 mg(5.3 mmol)을 넣은 후 무수(無水) dichloroethane 25 mL를 첨가하였다. 촉매로 사용한 피리딘을 5방울 첨가하고 oxalyl dichloride 0.8 mL(9.0 mmol)을 첨가한 후 60°C oil-bath에서 6

시간 반응시켰다. 반응을 완결한 후 여과하여 미 반응한 urea를 제거하고 여과액을 감압하에서 dichloroethane을 제거하여 생성물 1.23 g(수율 88%)을 얻었다. 이때 얻어진 고체 생성물을 메탄올로 재결정하였다.

IR(KBr) 3050, 1785, 1735, 1490, 1210  $\text{cm}^{-1}$   $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  7.7(s, 10H) Anal.Cald. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  : C(67.73), N(10.53). Found : C(67.99), H(3.73), N(10.66) MS(m/e) 266( $\text{M}^+$ )

**Polyurea 합성.** Polyurea는 hexamethylene diisocyanate(HDI)와 아래와 같은 7종류의 diamine을 반응시켜 합성하였다.<sup>5</sup>

I : 1,2-diaminoethane

II : 1,3-diaminopropane

III : 1,2-diaminopropane

IV : 1,6-diaminohexane

V : 4,4'-diaminophenylmethane

VI : 1,4-diaminobenzene

VII : 1,3-diaminobenzene

**Table 1.** Reaction Mole Ratio and EA Results of Polyureas from HDI and Diamine

Polyurea Sample No.	Diamine No.	Yield g(mmol)	EA %		
			C	H	N
PU-I	I	1.5 <sup>a</sup> (20)	4.33(96) (52.63)*	50.92 (8.84)	8.68 (24.56)
PU-II	II	1.8 <sup>a</sup> (21)	4.35(89) (54.52)	53.09 (9.15)	8.94 (23.12)
PU-III	III	1.7 <sup>a</sup> (20)	4.79(98) (54.52)	52.89 (9.15)	8.91 (21.94)
PU-IV	IV	2.54(21)	5.45(96) (59.15)	58.05 (9.86)	9.90 (19.72)
PU-V	V	3.94(20)	7.38(99) (68.74)	66.24 (7.15)	7.47 (15.29)
PU-VI	VI	2.47(23)	5.45(98) (60.43)	59.57 (7.25)	7.60 (20.39)
PU-VII	VII	2.21(20)	5.46(98) (60.43)	58.84 (7.25)	7.45 (19.16)

HDI : 3.2 mL(20 mmol) is used to react with diamine.

\* : mL instead of g (\* ) : calculated value.

## Polyparabanic Acid의 합성과 물성에 관한 연구

**Table 2.** Inherent Viscosity and Decomposition Temperature of Polyurea

Sample No.	$\eta_{inh}$ (dl/g)	Decomposition Temp.(°C)*
PU-I	0.71 <sup>a</sup>	251
PU-II	0.39 <sup>b</sup>	268
PU-III	0.47 <sup>c</sup>	245
PU-IV	—	325
PU-V	0.37 <sup>c</sup>	296
PU-VI	0.29 <sup>c</sup>	265
PU-VII	0.58 <sup>c</sup>	301

\* : m-Cresol, <sup>b</sup> : Sulfuric acid, <sup>c</sup> : 2% LiCl DMF.

\* : Temperature of 10wt% loss.

대표적인 합성과정은 다음과 같다.

교반기(mechanical stirrer)와 dropping funnel이 설치된 500 mL three-neck round flask에 DMF 80 mL을 넣고 hexamethylene diisocyanate 3.2 mL(20 mmol)을 가하였다. DMF 20 mL에 dia-mine(Table 1)을 녹인후 dropping funnel을 사용하여 잘 교반하면서 실온에서 20분에 걸쳐 첨가하였다. Diamine첨가가 끝난후 2~6시간 상온에서 교반하여 반응을 완결하고 4% n-propylamine 수용액 250 mL를 첨가하여 polyurea를 침전시켰다. 이 polymer를 여과하고 400 mL증류수로 3번 세척한후 메탄올로 추가 세척하였다. 진공에서 24시간 건조한후 분말로 만들어 다시 6시간동안 더 건조시켰다.

**Polyparabanic Acid 합성.** Drying tube가 장치된 reflux condenser를 50 mL two-neck round flask에 장치하고 앞의 실험에서 합성한 polyurea를 넣고 무수 dichloroethane 25 mL를 첨가하여 용해시켰다. 촉매로 소량의 피리딘을 가하고 교반하면서 oxalyl dichloride 0.4~0.5 mL를 첨가하였다(Table 2). 첨가를 완료한후 60°C oil-bath에서 6~8시간 반응시켰다. 반응이 끝나고 반응물을 상온까지 냉각 시킨후 메탄올을 첨가하여 합성된 polyparabanic acid를 침전 시켰다. 침전된 polymer를 여과하고 메탄올로 세척한후 상온, 진공에서 건조 시켰다.

### 특성분석.

**<sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 :** TMS가 포함되지 않는 CDCl<sub>3</sub>에 시료를 용해하여 Varian EA-360 (60MHz) <sup>1</sup>H-NMR spectrometer를 사용하여 분석 하였다.

**Mass 스펙트럼 :** Mass 스펙트럼 구조분석은 Shimadzu 사 모델 Q-2000 mass spectrometer를 사용하여 실행하였다.

**IR 스펙트럼 :** 시료는 KBr pellet법으로 준비하여 Perkin Elmer사 1430 Ratio Recording Infrared spectrophotometer를 이용하여 구조를 분석 하였다.

**원소분석 :** Perkin Elmer사 model 240C Elemental Analyzer를 이용하여 C, H, N에 대한 원소분석을 행하였다.

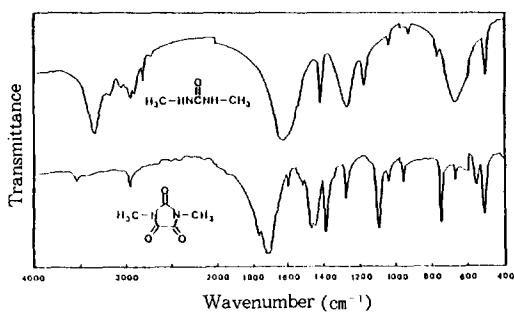
**열분석 :** 중합체의 열적성질을 알아보기 위하여 Dupont사의 General V4.1C모델 2100 DSC(Differential scanning calorimeter)와 모델 2100 TGA(Thermogravimetric Analyzer)를 사용하여 열분석을 실행하였다. DSC 측정에서는 10°C/min, TGA 측정은 20 °C/min의 가열속도를 유지하면서 DSC는 최고 400°C까지, TGA는 최고 800°C까지 측정하였다.

**용해도 :** Solubility test plate에 소량(약1~2 mg)의 시료를 놓고 상온에서 용매를 dropping하여 용해도를 조사 하였으며 상온에서 녹지않는 시료는 약간 가열하여 조사하였다. 이때 사용한 용매는 극성과 비극성 모두 9가지였다.

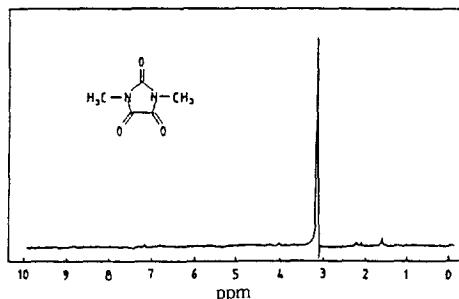
**점도 :** 중합체의 본질 점성도는 30°C로 유지되는 항온조 속에서 용매로 2% LiCl DMF, DMSO, sulfuric acid, dichloroethane을 사용하여 0.5 g/dL의 농도에서 측정 하였다. 이때 점도계는 Cannon-Fenske 형을 사용하였다.

### 결과 및 고찰

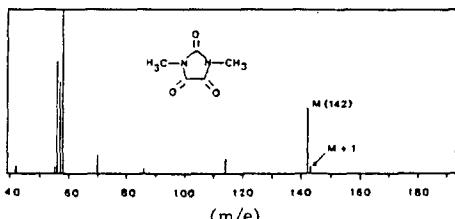
**모델반응 및 Polyurea의 합성.** Polyparabanic acid의 중간체로서 중합되는 polyurea의 중합조건



**Fig. 1.** IR Spectra of  $N,N'$ -dimethylurea and  $N,N'$ -dimethyl parabanic acid.



**Fig. 2.** NMR Spectra of  $N,N'$ -dimethylurea and  $N,N'$ -dimethyl parabanic acid.



**Fig. 3.** Mass Spectra of  $N,N'$ -dimethylurea and  $N,N'$ -dimethyl parabanic acid.

과 반응성 및 parabanic acid ring의 형성을 확인하기 위해서 model reaction을 시도 하였다. IR spectrum에서는 Fig. 1에서 보는 바와 같이  $N,N'$ -dimethylurea의 -NH stretching 피크인  $3340\text{ cm}^{-1}$  흡수대와  $1650\text{ cm}^{-1}$ 의 carbonyl 흡수대가 반응종료후 -NH흡수대가 사라지고 5-membered ring내의 symmetric 및 asymmetric stretching peak인  $1780\text{ cm}^{-1}$ 과  $1730\text{ cm}^{-1}$  흡수대가 강하게

나타났다.

Fig. 2는  $N,N'$ -dimethylparabanic acid의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼이다. methyl proton의 피크가 parabanic acid의 영향으로  $3.3\text{ ppm}$ 에서 singlet으로 나타났다. Fig. 3의 Mass spectrum에서는  $m/e = 142$ 에서 분자량 피크를 볼수 있었다. 이상의 스펙트럼의 결과와 원소분석의 실험결과로 미루어 urea로부터 parabanic acid ring형성을 확인할 수 있었다.

Polyurea는 aromatic과 alipatic 계의 다양한 diamine을 중부가 시켜 합성하였다. Table. 1에 polyurea의 중합 실험결과를 나타내었다. 대체로 모든 diamine에서 높은 수율 값을 얻었으나 원소분석 결과는 탄소의 경우에 실험 값이 이론값보다 대략 1~2% 높게 나타남으로서 일부 부반응의 가능성을 시사하고 있다. Polyurea의 적외선 분석결과는 -NH 및 C=O 흡수대를 각각  $3300\text{ cm}^{-1}$ 과  $1640\text{ cm}^{-1}$ 에서 확인할 수 있었다.

Table 2에서는 중합된 polyurea의 inherent viscosity와 열분해 온도를 나타내었다. 방향족 diamine계 polyurea들의 경우에 상대적으로 낮은 분자량 값을 점도로 부터 유추할 수 있으나 열분해 온도에서는 오히려 더 높은 값을 보임으로서 aromatic계의 열안정 효과를 엿볼 수 있었다.

**Polyparabanic Acid의 중합과 성질.** Diisocyanate로는 hexamethylene diisocyanate (HDI)를 사용하고 다양한 diamine으로 중합된 polyurea들은 oxalyl dichloride와 반응하여 비교적 높은 수율로 PPA로 합성되었다. Table. 3에는 중합조건과 원소분석 결과를 나타내었다. HDI와 1,6-diaminohexane을 반응시켜 합성한 PU-IV는 고분자 사슬간의 수소결합으로 말미암아 반응용매에 용해도가 아주 낮았으며 oxalyl dichloride와 반응시켜 얻은 PPA-IV도 용해도가 아주 낮았다. 모든 PPA의 IR 스펙트럼에서는 model 반응에서와 같이 polyurea의 -NH, -C=O 흡수대가 사라지고 대신에 세로운 흡수대가  $1775\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ 과  $1730\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ 에서 PPA의 carbonyl peaks로 나타났다(Fig. 4). 용해도 측정결과는 대부분의 poly-

Polyparabanic Acid의 합성과 물성에 관한 연구

**Table 3.** Reaction Mole Ratio and EA Results of Polyparabanic Acid from Polyurea and Oxalyl Dichloride

PPA No.	Polyurea		Oxalyl Dichloride	Yield	EA(%)		
	Sample No.	mg(mmol)	mL(mmol)	mg(%)	C	H	N
PPA-I	PU-I	614(2.7)	0.4(4.7)	746(80)	49.65(50.00)*	4.82(4.79)	16.72(16.66)
PPA-II	PU-II	605(2.5)	0.4(4.7)	710(81)	50.12(51.42)	5.23(5.14)	14.81(16.00)
PPA-III	PU-III	654(2.7)	0.5(5.9)	700(74)	49.28(51.42)	5.15(5.14)	14.54(16.00)
PPA-IV	PU-IV	738(2.6)	0.4(4.7)	856(84)	54.08(55.10)	6.15(6.12)	13.73(14.28)
PPA-V	PU-V	968(2.6)	0.5(5.9)	936(75)	60.90(63.22)	4.94(4.67)	11.55(11.80)
PPA-VI	PU-VI	698(2.5)	0.4(4.7)	844(88)	55.31(56.25)	4.54(4.17)	14.33(14.19)
PPA-VII	PU-VII	772(2.8)	0.5(5.9)	970(90)	51.74(56.25)	4.63(4.17)	12.51(14.58)

Reaction Temperature : 60°C. Reaction Solvent : Dichloroethane.

\*( ) : calculated value.

**Table 4.** Inherent Viscosity and Decomposition Temperature of PPA

Sample No.	$\eta_{inh}$ (dl/g)*	Decomposition Temp.(°C)**
PPA-I	0.48 <sup>c</sup>	412
PPA-II	0.15 <sup>c</sup>	432
PPA-III	0.25 <sup>d</sup>	438
PPA-IV	0.27 <sup>a</sup>	458
PPA-V	0.29 <sup>b</sup>	401
PPA-VI	0.24 <sup>c</sup>	370
PPA-VII	0.40 <sup>b</sup>	412

\* : Sulfuric acid. <sup>b</sup> : 2% LiCl DMF.

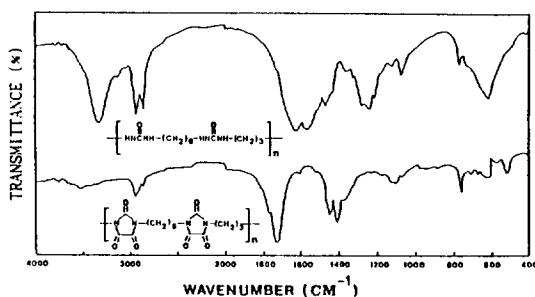
<sup>c</sup> : DMSO.

<sup>d</sup> : Dichloroethane.

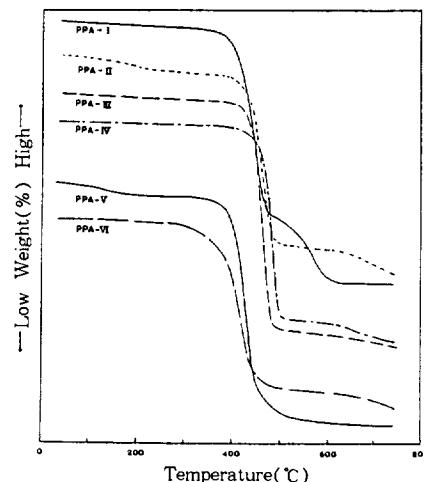
\* : measured at 30°C.

\*\* : Temperature of 10wt% loss by thermal degree.

parabanic acid는 DMSO와 DMF에 용해 되었으나 PPA-IV의 경우에는  $H_2SO_4$ 에만 용해 되었다. 전체적인 용해도는 polyurea보다 좋은 편이었으나 비극성 용매에는 대부분 녹지 않았다. Table 4에서는 PPA 각각의 본질점도와 열분해 온도를 표시하였다. 30°C에서 측정한 본질점도는 0.15~0.48 dL/g 범위의 값을 표시하였다. Table 4 중의 열분해 온도는 Fig. 5에 나타낸 PPA에 대한 TGA thermogram을 분석한 것으로 대부분의 PPA는 분해가 360°C에서부터 시작되어 좁은 온도 범위 내에서 급격하게 이루어 지고 있음을 알 수 있다. Aliphatic diamine을 사용하여 합성한 PPA-I ~ IV의 TGA 스펙트럼을 보면 사용한 diamine의 구성 탄소수가 증가함에 따라 분해 온도도 증가함을



**Fig. 4.** IR spectra of (HDI + 1,3-diaminopropane) PU and PPA.



**Fig. 5.** TGA thermograms of polyparabanic acids.

알 수 있다. 반면에 aromatic diamine일 경우에는 탄소수가 분해온도에 크게 영향을 미치지 못하고 있음을 알 수 있다.

또한 Table 4에서 보면 polyparabanic acid의 10 % 중량감소 온도는 370~450°C로 polyurea의 10 % 중량감소 온도 240~301°C 보다 105~193°C 높게 나타나 parabanic acid ring의 형성에 의해서 열안정성이 크게 증가함을 알 수 있다.

일반적으로 aromatic group이 고분자내에 존재하면 열안정성이 증가 하였으나 polyparabanic acid의 경우에는 오히려 열안정성이 약간 저하되는 경향을 나타 내었다.

## 결 론

Urea unit의 반응성과 urea로부터 polyparabanic acid의 형성을 확인하기 위하여 모델반응을 시도하였다. 모델반응에서는 N,N'-diphenyl urea와 N,N'-dimethyl urea를 oxalyl dichloride와 반응시켜 각각 N,N'-dimethyl parabanic acid와 N,N'-diphenyl parabanic acid를 합성하고 구조를 확인하였다.

이와같은 모델반응의 결과를 토대로 hexamethylene diisocyanate와 여러 종류의 diamine을 반응시켜 polyurea를 합성 하였고 이 polyurea와

oxalyl dichloride를 반응시켜 polyparabanic acid를 합성 하였다. 합성한 중합체의 본질점도는 polyurea가 0.29~0.71 dL/g 이었고 polyparabanic acid가 0.15~0.48 dL/g이었다. 10% 중량감소가 일어나는 온도는 polyurea 일경우 235~301°C 이었고 polyparabanic acid가 370~458°C로서 5-membered ring구조를 가지고 있는 parabanic acid의 열안정 효과를 확인할 할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Don J. Henderson, U. S. Patent, 4148969(Apr, 10, 1979).
2. Shigeo Tanimoto, Ryozo Taniyasu, and Masaoka Okano, *Bull. Chem. Sci. Japan*, **48(1)**, 357 ~358(1975).
3. 今井 外 6人, 公開特許公報(日本), 昭 62~123175 (1987).
4. Georgeta Caraculacu, Elena Scortanu, and A. A. Caraculacu, *Eur. Polym. J.*, **19**, 143(1983).
5. W.R.Sorenson and T.M.Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry" p.105~122, Interscience Publishers, New York, 1961.