

# 4,4'-二氨基二苯醚研究进展

伍 川

(杭州师范学院有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310012)

**摘要:** 综述了 4,4'-二氨基二苯醚的研究进展, 详细介绍了其生产原料 4,4'-二硝基二苯醚各种制备工艺及硝基还原方法, 认为对硝基氯苯直接缩合成 4,4'-二硝基二苯醚及廉价金属催化剂的开发是 4,4'-二氨基二苯醚未来发展的趋势。

**关键词:** 4,4'-二氨基二苯醚; 4,4'-二硝基二苯醚; 缩合; 硝基还原

**中图分类号:** TQ246.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2006)S1-0108-04

## Advances in preparation of 4,4'-diaminodiphenyl ether

WU Chuan

(Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of the Ministry of Education, Hangzhou Teachers' College, Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** The advance in the preparation of 4,4'-diaminodiphenyl ether was reviewed, various methods for the synthesis of 4,4'-dinitrodiphenyl ether and each kind of catalytic nitro reduction system were introduced in detail. 4,4'-dinitrodiphenyl ether manufactured from the direct condensation of *p*-chloronitrobenzene and the development of the suitable cheap metal catalysts may be the trend of 4,4'-diaminodiphenyl ether in the future.

**Key words:** 4,4'-diaminodiphenyl ether; 4,4'-dinitrodiphenyl ether; condensation; nitro reduction

4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)是合成聚酰亚胺树脂的重要单体,其与二酐进行亚胺化反应可制备各种聚酰亚胺树脂。聚酰亚胺树脂是一类性能非常优异的工程塑料,具有优异的耐热性、耐溶剂性、抗辐射性和电绝缘性能。由 4,4'-ODA 制备的聚酰亚胺薄膜在电子行业和电器行业已得到广泛应用,市场需求十分旺盛。此外,4,4'-ODA 也是制备聚马来酰亚胺树脂、聚酯酰亚胺树脂的重要单体,还可用作耐热性环氧树脂的固化剂、偶氮染料和香料的合成原料等。随着其应用的不断扩大,国内外市场对 4,4'-ODA 的需求逐渐增加。4,4'-ODA 通常利用 4,4'-二硝基二苯醚(DNDPE)还原制得,4,4'-ODA 的质量和收率受 DNDPE 的合成和硝基还原 2 个过程制约。

## 1 DNDPE 合成工艺

### 1.1 二苯醚硝化法

采用二苯醚硝化反应制备 DNDPE, 收率为 45%, 加入亚硝酸钠可提高选择性, 收率达到 50% 以上<sup>[1]</sup>。该工艺路线由于收率低、环境污染严重, 且二苯醚价格较昂贵, 成本高, 已被其他工艺所替代。

### 1.2 对硝基酚盐法

该工艺为生产 DNDPE 的传统工艺, 通常利用对

硝基氯苯与对硝基酚盐进行反应, 催化剂为 KCl、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KOH 等, 收率可达 90% 以上<sup>[2]</sup>。

赵继全等<sup>[3]</sup>以硝基苯为溶剂、氯化钾为催化剂, 利用对硝基氯苯与水合对硝基酚钠在 210℃ 下反应 22 h, 制备了 DNDPE, 收率为 93%。张善言等<sup>[4]</sup>用新鲜的活性铜粉为催化剂, 用对硝基苯酚与氢氧化钾的乙醇溶液反应, 制得对硝基苯酚钾盐, 然后用二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 将对硝基苯酚钾盐与对硝基氯苯反应, 得到 DNDPE, 最佳收率为 76.3%。日本 Mitsui Toatsu Chemicals 公司<sup>[5-6]</sup>以平均分子质量为 1 000 的聚乙二醇为溶剂, 将对硝基氯苯与水合对硝基酚钠在 170~180℃ 下反应 15 h, 制备得到 DNDPE, 纯度为 97%。Shein 等<sup>[7]</sup>以硝基苯为溶剂、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为催化剂, 将对硝基氯苯与对硝基酚钾反应 25~30 h 得到 DNDPE, 收率为 91%~97%。罗马尼亚 Inst Chimii Macromolecular 公司<sup>[8]</sup>在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中使对硝基苯酚与 NaOH 反应, 生成对硝基酚钠, 然后将其与对硝基氯苯在 170~175℃ 下反应得到 DNDPE。该公司<sup>[9]</sup>还以苯和 NMP 的混合物为溶剂, 利用对硝基苯酚、对硝基氯苯和 NaOH 进行缩合反应制备了 DNDPE。New Japan Chem 公司<sup>[10]</sup>以 NMP 为溶剂, 将对硝基氯苯与水合对硝基酚钠在 160℃ 下反应 6 h, 反应过程中移出水得到

DNDPE, 收率为 96.2%; 但如果无 NMP 溶剂, 即使在 230℃ 下也不反应。Skrunts 等<sup>[11]</sup>考察了以硝基苯为溶剂, 对硝基氯苯与对硝基酚在  $K_2CO_3$  催化下的缩合反应, 发现加入少量的二苯并-18-冠-6 不仅可提高反应收率, 缩短反应时间, 而且也可用廉价的  $Na_2CO_3$  代替  $K_2CO_3$  进行反应。

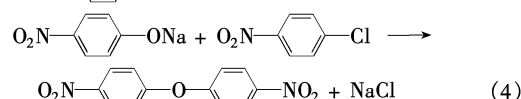
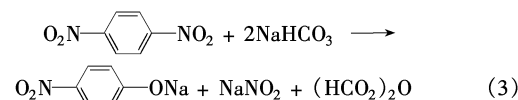
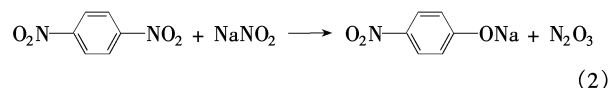
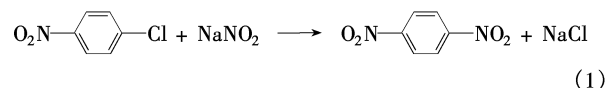
### 1.3 对硝基氯苯直接缩合法

对硝基氯苯直接缩合制备 DNDPE 是近年来新开发的工艺, 该工艺路线采用廉价的对硝基氯苯为原料, 虽然单程转化率尚待提高, 但未反应的原料与产品 DNDPE 之间的分离过程简单, 在工业化生产上易于实施, 具有广阔的发展前景。

胡传鲁等<sup>[12]</sup>以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂、亚硝酸钠和甲酸钠为催化剂, 利用对硝基氯苯的自缩合反应制备了 DNDPE, 并考察了催化剂配比对过程收率的影响, 发现当亚硝酸钠、甲酸钠与对硝基氯苯的摩尔比为 0.61:0.51:1 时, 产品收率为 83.2%。信庆民等<sup>[13]</sup>以对硝基氯苯为原料, 碳酸钠、亚硝酸钠为催化剂, 经过加热回流、溶剂蒸发、热水溶解、热过滤、干燥得到 DNDPE。赵继全等<sup>[14]</sup>以二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂、碳酸钠和亚硝酸钠为催化剂, 利用对硝基氯苯为原料制得了 DNDPE。研究发现, 体系中含水量对 DNDPE 的收率有较大的影响。当 DMAC 与水的体积比为 23:1 时, DNDPE 收率可达 98.1%。朱维群等<sup>[15]</sup>以 90% DMSO 为溶剂, 在 140℃ 下反应 6 h 得到 DNDPE, 单程收率为 93.5%, 溶剂回收套用后, 收率可达到 98.1%。袁利海等<sup>[16]</sup>以 DMSO 为溶剂、亚硝酸钠和甲醛合次硫酸氢钠为催化剂, 在 130~140℃ 下反应 6 h 得到 DNDPE, 收率为 89.7%。Ihara Chemical 公司<sup>[17]</sup>以异丙醇为溶剂, 以质量分数为 85% 的 NaOH 为催化剂, 将对硝基氯苯在 80℃ 下反应 3 h, 得到 DNDPE 的收率为 91%。日本 Mitsui Toatsu Chemicals 公司<sup>[18]</sup>以 NMP 为溶剂、 $Na_2CO_3$  和  $NaNO_2$  为催化剂, 将对硝基氯苯在 130℃ 下反应 6 h, 得到 DNDPE, 收率为 81.92%; 以 10% DMSO 为溶剂, 在 45 min 内升温到 140℃, 在此温度下反应 6 h, 收率为 93%<sup>[19]</sup>。日本 Mitsui Toatsu Chemicals 公司和 Wakayama Seika Kogyo 公司<sup>[20]</sup>以环丁砜为溶剂、 $NaNO_2$  和甲酸钠(或乙酸钠)为催化剂, 在 170~175℃ 下反应 3.5 h, DNDPE 收率为 79.8%, 纯度为 99.9%; 不加甲酸钠时收率为 58.1%。罗马尼亚 Inst Chimii Macromolecular 公司<sup>[21]</sup>先将对硝基氯苯与 NaOH 进行水解反应, 然后将得到的酚钠与对硝基氯苯加热反应, 制备得到 DNDPE。日本 Asahi

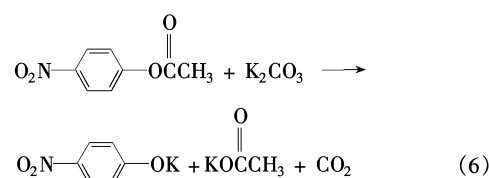
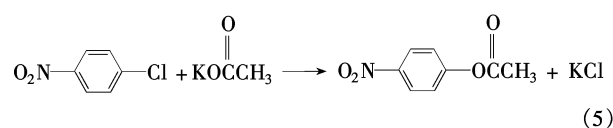
Chemical 公司<sup>[22]</sup>将对硝基氯苯、 $K_2CO_3$  和  $SiO_2$  在  $N_2$  保护下, 于 200℃ 下反应 8 h 得到 DNDPE, 收率为 88%; 如果不加  $SiO_2$ , 收率仅为 3%。Odarchenko 等<sup>[23]</sup>将对硝基氯苯在质量分数为 0.1%~1.0% 的甲醛和次硫酸钠存在下, 在 pH 为 9.5~10.5 的碱性条件下进行缩合反应, 制备 DNDPE。美国 Du Pont 公司<sup>[24]</sup>以含有 2~20 个碳原子的脂肪族羧酸钾或含有 7~12 个碳原子的芳香族羧酸钾为催化剂, 在非质子溶剂条件下, 对硝基氯苯或对硝基氟苯与碳酸钾或者碳酸钠在 150~210℃、0.254 MPa 条件下反应 7 h 得到 DNDPE, 收率为 90%, 纯度为 99.7%。

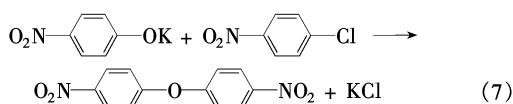
对于对硝基氯苯直接缩合合成 4,4'-二硝基二苯醚的反应机理, 日本 Mitsui Toatsu Chemicals 公司和 Wakayama Seika Kogyo 公司<sup>[20]</sup>认为该反应的发生经历以下历程:



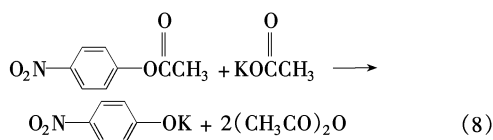
从上述反应历程看出, 由对硝基氯苯直接缩合制备 4,4'-二硝基二苯醚, 必须经历由反应(1)到反应(2)到反应(4)的历程, 对二硝基苯的形成非常缓慢, 是合成 4,4'-二硝基二苯醚反应的速率控制步骤。反应(3)中可用多种碱来形成对硝基酚盐; 反应(2)与反应(3)是同时发生的, 且总有一些亚硝酸钠被消耗掉, 因此, 亚硝酸盐作为亚硝酸根离子的来源, 既是催化剂, 也是反应物。

Du Pont 公司<sup>[24]</sup>提出用羧酸(如苯甲酸或醋酸)盐作为催化剂, 以碳酸钾或碳酸钠为反应原料, 在极性有机溶剂中制备 4,4'-二硝基二苯醚的反应机理如下:





从上述反应历程可见,醋酸钾得到了再生,它是反应的催化剂,碳酸钾作为反应物而被消耗。这个过程的优势在于它可以生成二苯醚而无须分离昂贵的中间体——对硝基酚钾。经实验证实,加入少量的碳酸盐即可表现出催化性质,而无碳酸盐催化剂时,反应进行得很少,反应产物中除了 4,4'-二硝基二苯醚外,同时还生成了对硝基苯基乙酸酯,两者质量比为 1.5:1。加入碳酸盐后,有利于将对硝基苯基乙酸酯转化为反应中间体对硝基酚盐,从而可高收率地获得 4,4'-二硝基二苯醚,反应机理如下所示:



## 2 4,4'-ODA 制备工艺

4,4'-ODA 的合成通常是通过 DNDPE 的还原反应制备。按照催化剂不同还原工艺可分为以下几种。

### 2.1 Fe(O)/NH<sub>4</sub>Cl 催化体系

朱维群等<sup>[15]</sup>对 DNDPE 的铁粉还原工艺进行了考察,将铁粉在氯化铵水溶液中于 90℃ 下活化 10 min,在 95 ~ 98℃ 下加入 DNDPE,然后在 100 ~ 102℃ 下反应 2 h,反应结束后,反应混合物经过 pH 调节、过滤、洗涤等操作得到 4,4'-ODA 粗品,后者经过精制、干燥得到 4,4'-ODA。郑效农<sup>[25]</sup>以正丁醇、水和表面活性剂组成的混合溶剂代替单一溶剂,不仅降低了正丁醇的用量,减小了后续热过滤时溶剂的挥发量,而且表面活性剂的加入也增加了 DNDPE 在溶剂中的溶解能力,此外,他还用浆料铁粉代替还原铁粉,降低了成本,但还原收率仅有 70%,4,4'-ODA 的纯度只有 94%。

由于铁粉还原工艺中产生大量的铁泥,且回收处理困难,易造成环境污染,因此铁粉还原法工艺为国家产业政策已明令淘汰或立即淘汰。

### 2.2 Fe(III) 催化体系

李学浩等<sup>[26]</sup>介绍了以球形碳化树脂担载的 Fe(III) 催化剂的制备方法及其对 DNDPE 的催化还原效果,发现不同孔结构的球形碳化树脂在 30 min 内对 Fe(III) 的吸附都能达到最大值,因而可在此时滴加水合肼进行还原反应。实验过程中以 95% 乙醇

为溶剂,回流温度下滴加水合肼 [ $m(\text{DNDPE}) : m(\text{NH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 : 4.5$ ],滴加时间为 40 ~ 60 min,维持时间为 2 h,收率为 78%。赵继全等<sup>[3]</sup>考察了 Fe(III) 催化剂的制备,用水合肼为还原剂、95% 乙醇为溶剂,对 DNDPE 催化还原进行了研究,收率为 90.5%。

### 2.3 Pd/C 催化体系

宋东明等<sup>[2]</sup>以氯苯为溶剂,用 0.8% Pd/C 为催化剂,在 90℃、0.6 MPa 的氢气下使 DNDPE 还原为 4,4'-ODA,收率为 90%。宋东明等<sup>[2]</sup>还对 DNDPE 缩合液直接加氢还原工艺进行了探索,在 110℃、0.6 MPa 的 H<sub>2</sub> 下,用 0.8% Pd/C 对 DNDPE 进行了还原,2 步收率为 82.9%,但 Pd/C 用量较多。张善言等<sup>[4]</sup>以 DMF 为溶剂、5% Pd/C 为催化剂,其用量为 DNDPE 质量的 2.25%,在 130℃、4 MPa 氢气下得到 4,4'-ODA,收率为 92%。陈敏为等<sup>[27]</sup>以 Pd 为催化剂,用水合肼为还原剂,在 40 ~ 60℃ 下反应,得到 4,4'-ODA,收率大于 80%,并考察了反应物料比对 4,4'-ODA 收率的影响。Mitsui Toatsu Chemicals 公司<sup>[5]</sup>以甲醇为溶剂、Pd/C 催化剂,在 20 ~ 40℃ 下将硝化反应混合物直接加氢还原反应 7.5 h,得到 4,4'-ODA,收率为 93.1%,纯度为 97.8%。

### 2.4 Ranny-Ni/H<sub>2</sub> 催化体系

信庆民等<sup>[13]</sup>将 DNDPE、溶剂、催化剂加入高压釜中,中压加氢,经过滤、结晶得到 4,4'-ODA 粗品;选用适当的有机溶剂溶解粗品,滤去杂质,冷却结晶,得到高纯度的 4,4'-ODA。袁利海等<sup>[16]</sup>以乙二醇独甲醚为溶剂、骨架镍为催化剂,考察了 DNDPE 在高压氢气(2.5 MPa)气氛下的还原反应,反应温度为 70 ~ 90℃,反应时间为 2 h;反应结束后趁热过滤除去催化剂,滤液冷却结晶,得到 4,4'-ODA 粗品,收率为 95.0%。粗 4,4'-ODA 在乙醇、丁醇、乙二醇独乙醚乙酸酯混合溶剂中重结晶后,得到 4,4'-ODA,精制过程收率为 95.0%。Inst Chimii Macromolecular 公司<sup>[28]</sup>以 NMP 为溶剂、骨架镍为催化剂,在 200 ~ 220℃、3 ~ 5 MPa H<sub>2</sub> 气氛下将 DNDPE 还原为 4,4'-ODA。日本 Osaka City 公司和 Wakayama Seika Kogyo 公司<sup>[29]</sup>以乙二醇为溶剂、骨架镍为催化剂,在 70 ~ 90℃、0.5 ~ 0.8 MPa H<sub>2</sub> 气氛下将 DNDPE 还原为 4,4'-ODA,收率为 99.3%。

### 2.5 其他催化体系

前苏联 Z Vtuz Pri Karagandin Metall K 公司<sup>[30]</sup>由 Ni-Fe-Al 合金制备得到含 Ni 质量分数 30% ~ 36%、Fe 质量分数 7% ~ 10%、Sm 质量分数 5% ~

10%、Al 质量分数 44% ~ 58% 的催化剂,并将其用于 DNDPE 的加氢反应中。

### 3 4,4'-ODA 其他制备工艺

4,4'-ODA 除了由 DNDPE 还原制备外,还可以通过其他方法制备,但由于经济、环保等多方面因素的制约,未见工业化应用的报道。

日本 Ube Industries 公司<sup>[31]</sup>将二苯醚在二氧化氮气氛下进行碘化反应,然后进行胺解反应制得 4,4'-ODA。胺解反应副产物碘化铵用二氧化氮分解后,对碘进行回收。该工艺中 4,4'-二碘二苯醚收率为 94.7%,4,4'-ODA 收率为 95.7%,碘回收率为 99.6%。该公司<sup>[32]</sup>还将 4,4'-二乙酰基二苯醚与羟胺在甲醇溶液中于 60℃ 下进行反应,得到 4,4'-二乙酰基二苯醚二肟,收率为 99.0%;然后将 4,4'-二乙酰基二苯醚二肟在质量分数为 95% 的硫酸中于 90℃ 下进行贝克曼重排反应,得到二(4-乙酰胺苯基)醚,收率为 97.5%;此后在高压釜中将得到的二(4-乙酰胺苯基)醚在 120℃ 和 0.2 MPa 条件下与稀硫酸溶液进行水解反应,得到 4,4'-ODA,收率为 98.1%。加拿大 Mallinckrodt 公司<sup>[33]</sup>以 DMF 为溶剂,以碳酸钾为催化剂,将对硝基氯苯与对氨基苯酚在 145 ~ 147℃ 下缩合反应 6 h,得到 4-氨基-4-硝基二苯醚,收率为 97.5%;缩合反应混合物在 5% Pd/C 催化下,于 0.508 MPa 氢气压力下进行加氢还原,得到 4,4'-ODA,收率为 92.4%。为改善 4,4'-ODA 产品的性质,该公司<sup>[34]</sup>还利用乙醇代替水将 4,4'-ODA 从加氢后的混合溶液中析出,得到的粗 4,4'-ODA 经过乙醇-水混合溶液洗涤、常压干燥后,色泽和纯度得到明显改善。

### 4 结语

随着手机、数码相机等电子产品的普及,电子级薄膜的市场不断拓展;国内外新建的输变电工程以及原有线路的升级与维护,为电工级薄膜的发展创造了非常好的发展机遇,提供了广阔的发展前景。因而,随着电子和电工行业的迅速发展以及其他应用领域的拓展,对 4,4'-ODA 的需求将继续增加。

对硝基氯苯直接缩合法具有工艺简单、环境污染小、技术经济性好等优点,是 DNDPE 未来的发展方向;根据生产和投资规模的不同,DNDPE 的还原可采用不同的催化体系,但常压或者低压下使用的高效、廉价的普通金属还原催化剂的研发具有十分重要的意义,也是今后的研究重点和发展趋势。

### 参考文献

- [1] 张贤封. 4,4'-二氨基二苯醚[J]. 广东化工, 1995(1): 40-41.
- [2] 宋东明, 李树德, 袁雪. 加氢法制备 4,4'-二氨基二苯醚[J]. 染料工业, 1994, 34(5): 14-17.
- [3] 赵继全, 贾志祥, 任连生. 4,4'-二氨基二苯醚的合成[J]. 化学试剂, 1995, 17(6): 375-376.
- [4] 张善言, 李毅, 彭旭辉. 新法催化合成 4,4'-二氨基二苯基醚[J]. 天然气化工, 1993, 18(6): 3-7.
- [5] Mitsui Toatsu Chemicals. Production of diaminodiphenyl ether: JP, 61221157[P]. 1986-10-01.
- [6] Mitsui Toatsu Chemicals. Production of dinitrodiphenyl ether compound: JP, 61200947[P]. 1986-09-05.
- [7] Shein S M, Danilova N K, Boiko V N. Preparation of 4,4'-dinitrodiphenyl ether[J]. Khim Promst (Moscow), 1978 (6): 410-411.
- [8] Inst Chimii Macromolecul (RO). *p, p'*-dinitrodiphenyl ether: RO, 67852[P]. 1980-04-15.
- [9] Inst Chimii Macromolecul (RO). *p, p'*-dinitrodiphenyl ether: RO, 60096[P]. 1976-08-15.
- [10] New Japan Chem Co Ltd. Production of dinitrophenyl ethers: JP, 62145047[P]. 1987-06-29.
- [11] Skrunts L K, Kiprianova L A, Gragerov I P. Synthesis of 4,4'-dinitrodiphenyl ether in the presence of dibenzo-18-crown-6 [J]. Khim Promst, 1989(6): 471-472.
- [12] 胡传鲁, 刘淑琴. 4,4'-二硝基二苯醚的合成[J]. 化学与粘合, 1990(2): 98-99.
- [13] 信庆民, 张雨中. 4,4'-二氨基二苯醚的合成与精制[J]. 河北化工, 1997(1): 41.
- [14] 赵继全, 朱领地. 4,4'-二硝基二苯醚的合成[J]. 化学工程师, 1997(2): 10-11.
- [15] 朱维群, 杨锦宗. 4,4'-二氨基二苯醚合成新工艺[J]. 天津化工, 1998(1): 30-31.
- [16] 袁利海, 贾德贵, 董琪, 等. 4,4'-二氨基二苯醚的合成[J]. 河北化工, 2004(1): 37-38.
- [17] Ihara Chemical Ind Co. Preparation of dinitrodiphenyl ether: JP, 53012830[P]. 1978-02-04.
- [18] Mitsui Toatsu Chemicals Inc. Production of dinitrodiphenyl ether: JP, 56032439[P]. 1981-04-01.
- [19] Mitsui Toatsu Chemicals Inc. Preparation of dinitrodiphenyl ether: JP, 55069542[P]. 1980-05-26.
- [20] Mitsui Toatsu Chemicals Inc, Wakayama Seika Kogyo Co Ltd. Improved preparation of dinitrodiphenyl ether: JP, 56161354[P]. 1981-12-11.
- [21] Inst Chimii Macromolecul (RO). 4,4'-dinitrodiphenyl ether: RO, 72335[P]. 1981-07-30.
- [22] Asahi Chemical Ind. Production of dinitrodiphenyl ethers: JP, 1056651[P]. 1989-03-03.
- [23] Odarchenko Lyudmila N (SU), Romanchenko Lyudmila P (SU), Revenko Lyudmila G (SU), et al. Method of obtaining 4,4'-dinitrodiphenyl ester: SU, 1366509[P]. 1988-01-15.
- [24] Du Pont (US). Production of dinitrodiphenyl ether: US, 4558164[P]. 1985-12-10.

(下转第 115 页)

手材料不同凡响的特性,科学家已预言可以将之应用于通信系统以及资料储存媒介的设计,用来制造更小的移动电话或者是容量更大的储存媒体拓宽频带。

令各国军事部门备感兴趣的是,左手材料有可能用于电磁波隐身。目前各国的隐身技术主要是使用各种吸波、透波材料实现对雷达的隐形。用左手材料制造的兵器可能将光线或雷达波反向散射出去,使得从正面接收不到反射的光线或微波,从而实现隐身。此外,左手材料还有可能在新型波导和光纤中得到应用。如果使产生负折射系数的频段扩展到可见光领域(即频段上升5个数量级),则必然会出现更多的新的光学效应。目前,左手材料的研究还只处在初级阶段,随着研究的深入,这种独特的材料必将在光学、磁学、电磁存储等方面有新的突破。

## 5 展望

综上所述,国内外在吸波材料的研究方面目前还存在频带窄、效率低、密度大等缺点,应用范围受到一定限制。发展兼容型吸波材料,即能兼容米波、厘米波、毫米波及红外激光等多波段的吸波材料,拓宽吸波波段,是今后研究的方向。结构型吸波材料既能承载又能吸波,并具有宽频带、高效率的优点,是今后研究的重点。原材料的筛选、材料力学性能、电磁特性的选择和协调、吸波结构的设计和制作工艺、结构型吸波材料的力学高性能和吸波性能的优化也是今后研究的重要内容。

目前,吸波材料的研究主要集中在高频段,而应用于低频段吸波材料的研究相对较少,对应用于电磁辐射防护的低频段吸波材料的研究将受到越来越

多的关注。碳纳米管、手性材料等新型吸波材料的研究仍处于初级阶段,限制在实验室水平,随着研究的深入,必将得到广泛应用。

## 参考文献

- [1] 步文博,徐洁,丘泰,等.吸波材料的基础研究及微波损耗机理的探讨[J].材料导报,2001,15(5):14-19.
- [2] 吴晓光,车晔秋.国外微波吸收材料[M].长沙:国防科技大学出版社,1992.
- [3] 李萍,陈绍杰,朱珊,等.隐身复合材料的研究和发展[J].飞机设计,1994,21(1):2.
- [4] Hou Ch-K, Hu Chen. Complex permeability and permittivity and microwave absorption of ferrite-rubbercomposite in X-band frequencies [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1991, 27(5): 4305-4309.
- [5] 焦恒,周万城.雷达吸收剂研究进展[J].材料导报,2000,14(3):11-12.
- [6] 刘列,张明雪,胡连成,等.[J].宇航材料工艺,1994,24(1):1-9.
- [7] Jaggard D L, Engheta N, Liu J. Asalisbury/Dallenbach shield alternative [J]. Electronics letters, 1990, 26(17): 1332-1334.
- [8] Berthault A, Rousselle D, Zerah G. Magnetic properties of permalloy microparticles [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 1992, 112(1/2/3): 477-480.
- [9] 秦嵘,陈雷.国外新型隐身材料研究动态[J].宇航材料工艺,1997,27(4):17-23.
- [10] 孟凡文.纳米复合电磁波吸收材料的研究[D].西安:西安工业学院,1998:25-27.
- [11] 焦恒,罗发,周万城.SiC(N)纳米粉体的吸波性能研究[J].西北工业大学学报,2002,20(2):172-175.
- [12] 王海.雷达吸波材料的研究现状和发展方向[J].上海航天,1999(1):55-59.
- [13] 罗敏,陈震宾,陈小立,等.纳米吸波材料在人体防护中的现状及发展方向[J].化学世界,2001(6):324-326.
- [14] 白春礼.中国纳米科技研究的现状与思考[J].物理,2002,31(2):65-70. ■
- [25] 郑效农.4,4'-二氨基二苯醚的制备方法:中国,1397544[P].2003-02-19.
- [26] 李学浩,陈伟朱,王补森,等.以球形碳化树脂为载体用水合肼法还原4,4'-二硝基二苯醚制备4,4'-二氨基二苯醚[J].离子交换与吸附,1986(2):19-24.
- [27] 陈敏为,甘礼雅.催化转移氢化方法制备4,4'-二氨基二苯基醚[J].化学世界,1988,29(12):535-538.
- [28] Inst Chimii Macromoleculare (RO). Production method of 4,4-diaminodiphenyl ether:RO,104752[P].1994-08-20.
- [29] Osaka City, Wakayama Seika Kogyo Co Ltd. Preparation of 4,4'-diaminodiphenyl ether:JP,56022752[P].1981-03-03.
- [30] Z Vtuz Pri Karagandin Metall K (SU). Catalyst for hydrogenation of dinitrodiphenyl ester:SU,1694201[P].1991-11-30.
- [31] Ube Industries. Production of 4,4'-diaminodiphenyl ether:JP,61001648[P].1986-01-07.
- [32] Ube Industries. Process for preparing 4,4'-diaminodiphenyl ether:JP,51149236[P].1976-12-22.
- [33] Mallinckrodt Inc. Preparation of amino- and nitro-substituted diphenyl ethers:中国,992991[P].1976-07-13.
- [34] Mallinckrodt Inc. Preparation of diamino diphenyl ethers:EP,94212[P].1983-11-16. ■

(上接第111页)