http://pmse.scu.edu.cn

双酚 A 及其衍生物型聚芳酯的研究进展

吴莹莹, 冯佳旭, 樊 志, 郭敏杰, 解洪祥
(天津科技大学 生物源纤维制造技术国家重点实验室,天津 300457)

摘要:聚芳酯是性能卓越的热塑性特种工程材料,在汽车制造、航空航天及电子设备等领域备受青睐。但聚芳酯高度对称规整的结构和强烈的分子链间相互作用使其溶解性差、熔融黏度高,限制了聚芳酯的加工与应用。双酚 A 及其衍生物能显著提升聚芳酯的热稳定性、化学稳定性和加工性能。文中综述了近二十年双酚 A 及其衍生物在聚芳酯合成中的应用,阐述了单体结构修饰对聚芳酯性能的影响,展望了双酚 A 型聚芳酯的未来发展方向,为高性能聚芳酯材料的开发提供了指导和推动作用。

关键词:聚芳酯;双酚 A;热塑性;加工性能
中图分类号:TQ325 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0179-12

聚芳酯作为一类性能卓越的热塑性特种工程材料[1],具有耐磨、耐热、尺寸稳定、阻燃、化学稳定、透明等特点[2,3],广泛应用于军工、电子器件、医疗健康、航天航空、汽车、食品包装等领域。其中,双酚 A 型聚芳酯在日常消费品、工业、医疗等领域发挥着重要作用,研究以双酚 A 及其衍生物为单体的聚芳酯的性能和应用,对推动行业技术进步和产业创新具有重要意义。传统聚芳酯存在一些局限性,如溶解受限,熔体黏度大,不利于加工成型等[4,5]。为了解决上述问题,推进国内聚芳酯产业的多样化发展,需对聚芳酯进行功能化改性。常见的功能化改性策略包括:(1)分子结构设计,如在主链中引入柔性间隔基团、杂环或弯曲非线性单元,引入大侧基等;(2)共聚改性;(3)共混改性。本文以双酚 A 及其衍生物为核心单体,探讨了其结构修饰对聚芳酯性能的影响,详细论述了功能化聚芳酯的研究进展。

1 双酚 A 型聚芳酯

双酚 A(BPA),全称 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷,是一种广泛应用于塑料制造的关键单体。Couix[1] 首次将双酚 A、对苯二甲酸和间苯二甲酸作为单体,通过界面聚合制备了聚芳酯(Tab.1,Entry 1)。日本 Unitika 公司将其命名为 U-polymer 并进行了工业生产。研究表明,该聚芳酯具有优异的刚性、耐热性和阻燃性[6],广泛应用于纺织、包装、光学薄膜、医疗及建筑等领域。此后,双酚 A 与不同二酸、酰氯、酸酐等聚合,发展了性能多样的聚芳酯,代表性研究总结如下。

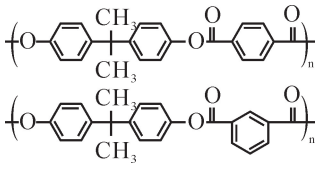
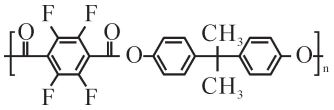
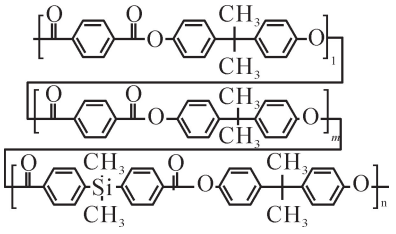
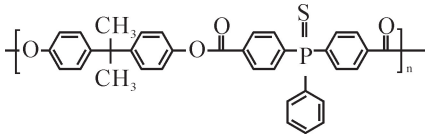
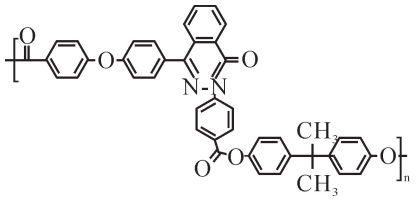
近些年的研究表明,在聚芳酯主链中引入杂原子能提高其加工性能。Oishi 等[7] 制备了双酚 A 型含氟聚芳酯(Tab.1,Entry 2)。氟原子的引入显著降低了聚芳酯的刚性,玻璃化转变温度降至 150 ℃,同时,结晶度降低,分子链自由体积增加。汪薇[8] 将硅原子引入到单体中,开发了双酚 A 型含硅聚芳酯(Tab.1,Entry 3)。研究发现,硅的引入能降低分子链刚性,提高柔韧性,聚芳酯表现出优异的耐热性,且其玻璃化转变温度随着硅含量的增加呈下降趋势。田晨旭等[9] 通过高温溶液缩聚法制备了新型含磷聚芳酯(Tab.1,Entry 4)。结果表明,磷的引入能显著提升材料的热稳定性和阻燃性,使其在高温应

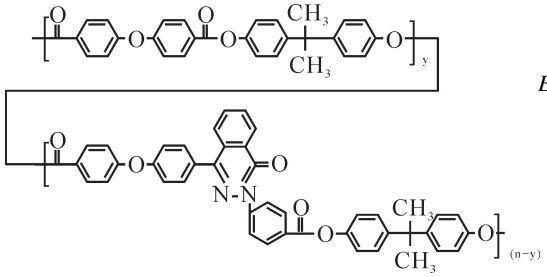
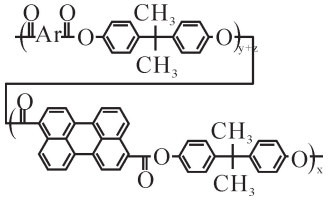
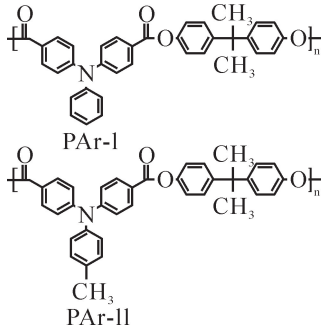
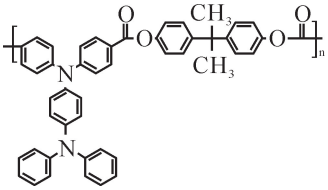
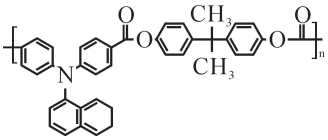
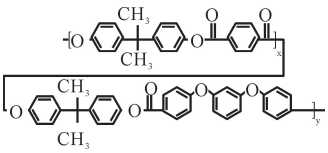
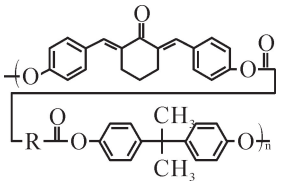
doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0161
收稿日期: 2024-12-28
基金项目: 中石化“种子计划”课题资助(30000000-23-ZC0607-0833)
通讯联系人: 冯佳旭, 主要从事有机小分子催化和特种聚合物的设计、合成及应用研究, E-mail: fengjx@tust.edu.cn;
解洪祥, 主要从事纤维素纳米纤维基功能材料开发和特种高分子材料开发研究, E-mail: xiehx@tust.edu.cn

用领域发挥重要作用。

在聚合物主链中引入扭曲或非共平面结构是改善聚合物溶解度和耐热性的另一途径。高玉荣等[10,11]通过溶液缩聚制备了含杂萘联苯结构的聚芳酯(Tab.1,Entry 5)。研究发现,在聚芳酯中引入刚性且体积较大的二氮杂萘酮结构,增加了分子链的刚性,限制了分子链的运动,从而提高了聚芳酯的耐热性能。同时,该聚芳酯表现出良好的溶解性和成膜性,是优异的绝缘材料。刘程等[12]制备了含 4-苯基二氮杂萘酮结构共聚芳酯(Tab.1,Entry 6),该聚芳酯具有良好的溶解性,能溶于 N-甲基吡咯烷酮等极性非质子有机溶剂,为其加工和应用提供便利。这一改性策略在构筑荧光高分子材料方面具有优势,例如,在聚芳酯中引入 π-π 共轭结构的苝单元,不仅能改善其综合性能,还使其展现出独特的光学特性。2023 年佟佳莹等[13]通过界面缩聚法制备了一系列含苝结构的聚芳酯(Tab.1,Entry 7)。结果表明,该聚芳酯兼具高耐热性、溶解性和光致发光特性,为光电功能材料的开发提供了新的思路。

Tab. 1 Structure and properties of polyarylates based on bisphenol A monomer

Entry	Polymer formula	Performance parameter	Characteristic	Modification method
1[6]		T_g = 175 ℃; T = 90% R_m = 60 MPa	High heat resistance, flame retardancy, impact resistance, dimensional stability; but poor fluidity, processing performance	No modification
2[7]		T_g = 220 ℃; η_{inh}:0.2~0.5 dL · g^{-1}; R_m = 56 MPa; e = 15%; E = 1.2 GPa;$T_{10\%}$:440~470 ℃	Glass transition temperature lower than non-fluorinated aryl esters, exhibits liquid crystal phase at high temperature	Introduction of fluorine atoms
3[8]		T_g = 219 ℃; θ>400 ℃	Good light transmission, solubility and heat resistance	Introduction of silicon atoms
4[9]		T_d = 467.2 ℃; T_g = 259 ℃; G = 10^8 Pa LOI = 34.5%	Good thermally stable, soluble and flame retardant properties	Introduction of phosphorus atoms
5[10,11]		T_g = 227 ℃; $T_{5\%}$ = 455 ℃; ρ:10^{15}~10^{16}	Good heat resistance, solubility, film-forming properties	Introduction of twisted or non-coplanar structures

6[12]		R_m:61 ~80 MPa; E:0.93 ~1.38 GPa; e:13 ~18%; T_g = 229 ℃; $T_{10\%}$:462 ~490 ℃	Good solubility, transparency, toughness, heat resistance	
7[13]		T_d = 468 ℃; $T_{5\%}$:468 ~475 ℃; DSC :T_g = 201 ℃; DMA :T_g = 219 ℃	Light, heat and chemical stability, heat resistance and solubility	
8[14]	 PAr-I PAr-II	T_g:186 ~264 ℃; η_{inh}:0.23 ~0.52 dL · g^{-1}; λ:427 ~451 nm; Φ = 33%	Good soluble, thermally stable; amorphous polyarylate	Introduction of bulky groups
9[15]		T_g:182 ~263 ℃; CE_{green} = 159 cm^2 · C^{-1}; CE_{blue} = 154 cm^2 · C^{-1}; $\Delta T_{\lambda = 595\,nm}$ = 84%	Good solubility and reversible electrochromic stability	
10[16]		η_{inh}:0.25 ~0.46 dL · g^{-1}; $T_{10\%}$:505 ~535 ℃	Possesses thermal stability, solubility and film-forming ability; exhibits high T_g value; it is a new type of blue photoluminescent polyarylate	
11[17]		T_g:162 ~171 ℃; T_d = 512 ℃; η_{inh}:0.29 ~1.36 dL · g^{-1}	Good processability and thermal stability; copolymers containing more than 60% aryl ether units are amorphous copolymers	Introduction of flexible groups
12[18]		T_d = 238 ℃; η_{inh}:0.13 ~0.18 dL · g^{-1}	Thermal stability decreases with increasing length of the methylene spacer unit	

在聚芳酯结构中引入大体积基团,不仅可以提升溶解性和加工性能,还能增强其光致发光特性。2007 年 Liou 等[14]以双酚 A 为单体,在氯磷酸二苯酯活化下,分别与 4,4'-二羧基三苯胺和 4,4'-二羧基-4''-甲基三苯胺缩聚,得到了 2 种新型蓝色光致发光聚芳酯(Tab.1,Entry 8)。研究表明,引入大体积三苯胺基团能显著提高聚芳酯的加工性能,同时保持了良好的热稳定性。同年,Liou 等[15]开发了一系列稳定的阳极绿色电致变色聚芳酯(Tab.1,Entry 9)。大体积的本征供电子三苯胺单元的引用不仅提高了 HOMO 能级,还通过破坏芳香单元的共平面性增大了链间间距和自由体积,提高了聚芳酯的溶解性。次年 Liou 等[16]进一步制备了蓝色光致发光聚芳酯(Tab.1,Entry 10)。研究发现,在分子结构中引入大体积发色团能有效降低聚合物的链堆积效率,改善溶解性,同时具有良好的热稳定性。该聚芳酯可作为蓝色发光材料应用于 P-LED 中。

在聚合物中引入不对称且柔性的间芳基醚单元能降低大分子链的规整性,减弱分子间相互作用,增加自由体积并降低堆积密度,从而优化材料性能。2013 年,Liu 等[17]采用界面缩聚法合成了一系列含有间芳基醚单元的共聚芳酯(Tab.1,Entry 11)。研究表明,在主链中引入不对称间芳基醚单元能提升聚合物的溶解度和加工性能。2020 年 Ren 等[18]通过界面缩聚法制备了一系列主链含光敏亚苄基发色团的聚芳酯(Tab.1,Entry 12)。实验结果表明,聚合物的热稳定性随着亚甲基间隔单元长度的增加而降低。

综上所述,从双酚 A 单体出发,通过与不同类型二酸、酰氯、酸酐进行聚合反应能制备多样化的双酚 A 型聚芳酯。调控双酚 A 单体及二羧酸单体的结构能改善聚芳酯的可加工性和耐热性能;此外,将功能基团引入单体中构筑多功能化聚芳酯的策略在高强度纤维、功能薄膜及发光材料等领域有良好的应用价值。

2 双酚 A 衍生物型聚芳酯

近二十年来,为使聚芳酯满足特定应用需求,进一步提升其热稳定性、力学强度、耐化学性及阻燃性等性能,大量研究工作聚焦于双酚 A 单体的改性及聚芳酯性能研究。改性策略主要包括:(1)引入柔性基团;(2)引入刚性侧基;(3)引入含氟杂原子;(4)引入扭曲或非共平面结构;(5)引入含酚酞结构。

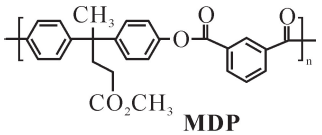
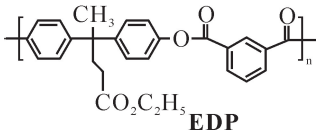
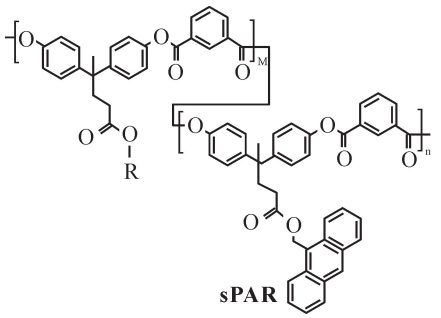
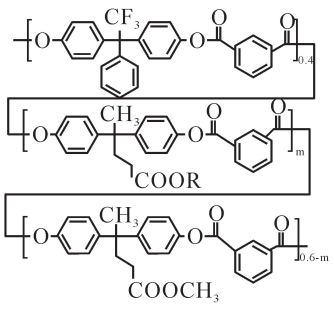
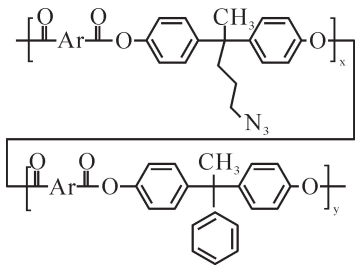
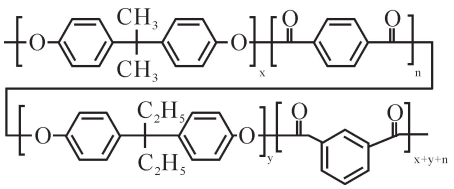
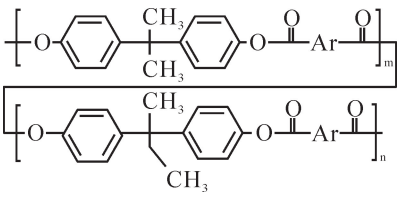
2.1 引入柔性基团

在聚芳酯主链中引入柔性基团能降低分子链刚性,改善聚合物的加工性能。2008 年张萍等[19]制备了一种侧链含酯基的新型聚芳酯,其玻璃化转变温度显著低于传统双酚 A 聚芳酯(Tab.2,Entry 1)。研究表明,调控聚芳酯中酯基的长度能实现对聚芳酯玻璃化转变温度的调节。2014 年 Ren 等[20]制备了 2 种含发色团的非线性光学聚芳酯(Tab.2,Entry 2)。这 2 种材料表现出良好的热稳定性、成膜性和光电活性,有望作为非线性光学材料在光电红外系统器件开发中发挥重要作用。

2019 年 Nagane 等[21]在相转移催化下,通过界面缩聚制备了含有叠氮侧基的无定型聚芳酯(Tab.2,Entry 3)。实验表明,引入柔性侧基能显著提高聚芳酯的溶解性和成膜性,其氯仿溶液可浇铸出透明、柔韧和坚韧的薄膜。此外,聚合物链中的叠氮基团为后续的交联反应提供了反应位点,使材料表现出更高的拉伸强度、弹性模量以及更低的断裂伸长率。这为聚芳酯合成与加工提供了新的策略。

2020~2021 年期间,张雨等[22,23]通过相转移界面缩聚法制备了含柔性乙基的聚芳酯(Tab.2,Entry 4)。该材料具有优异的耐热性和力学性能,乙基侧基的引入能够有效改善聚芳酯的熔体流动性和熔融加工性能。。2022 年丁陶国[24]通过界面聚合法制备了同时含双酚 A 和双酚 B 结构的聚芳酯共聚物(Tab.2,Entry 5)。结果显示,该共聚物表现出优异的力学性能和透光性。聚芳酯中双酚 B 单元的引用降低了分子链刚性,增大了分子链间的自由体积,进而影响了聚合物的热稳定性。

Tab. 2　Structure and properties of bisphenol A-type polyarylates introducing flexible groups

Entry	Polymer formula	Performance parameter	Characteristic
1[19]	 **MDP**  **EDP**	T_d = 300 ℃; T_g = 149.4 ℃ (MDP), 140.5 ℃ (EDP)	Regulation of the glass transition temperature of polymers by modulation of ester group lengths
2[20]	 **sPAR**	$r_{33(\lambda = 1310\,nm)}$ = 52 pm · V^{-1}	Good thermal properties, film formation and photoelectric activity
	 **sPAR-F**		
3[21]		η_{inh}: 0.85~1.64 dL · g^{-1}; M_n: 5.89×10^4~1.904×10^5	Good solubility and film-forming properties
4[22, 23]		T_d: 436~463 ℃; T_g: 183.7~209.9 ℃	Good heat resistance and excellent mechanical properties
5[24]		$\Delta T_{(\lambda = 450\,nm)}$ = 98.41%; T_d: 460.9 ℃, 506.4 ℃	Exhibits excellent heat resistance, mechanical properties and light transmission

综上,构筑含有柔性侧基的双酚 A 衍生物单体能显著改善聚芳酯的加工性和韧性。在柔性侧链末端引入可改性位点(如酯基、羧基)或可交联位点(如叠氮基),能够实现聚芳酯材料的功能修饰。尽管该单体衍生的聚芳酯的耐热性和稳定性已有所优化,但其在高温环境中的热分解问题仍需关注。

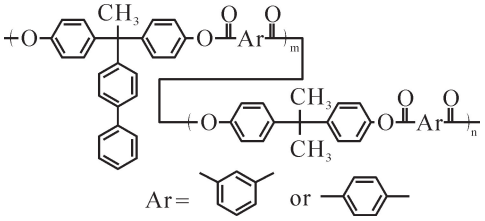
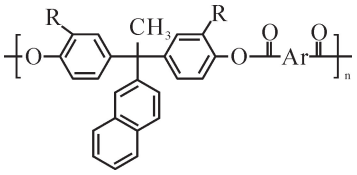
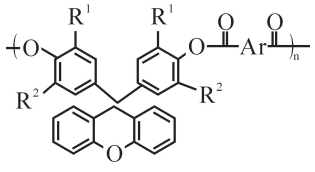
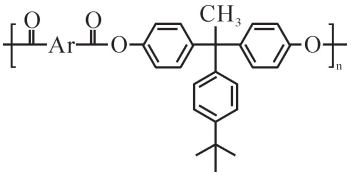
2.2 引入刚性侧基

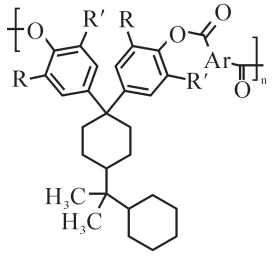
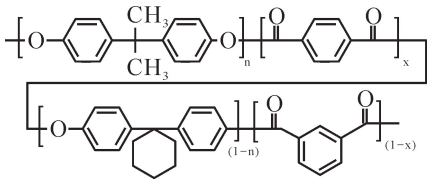
将刚性侧基引入双酚 A 结构中,不仅能提高聚合物的溶解性能和玻璃化转变温度,还能改善加工性与热稳定性之间的矛盾。Wadgaonkar 等[25,26]先后通过界面缩聚法制备了含联苯(Tab.3,Entry 1)和萘侧基(Tab.3,Entry 2)的芳香族聚酯。研究表明,该聚芳酯具有较好的溶解性和优异的热稳定性。联苯侧基的引入使聚合物可溶于氯仿等有机溶剂,能浇铸出坚韧透明的可流动薄膜;引入萘侧基则赋予聚酯无定形特性,浇铸出的薄膜具有透明、柔韧等特性。

2016 年 Gao 等[27]在相转移催化下进行界面缩聚,制备了含氧杂蒽大侧基的聚芳酯(Tab.3,Entry 3)。研究显示,新制备的无定形聚合物具有较好的溶解性、热稳定性、成膜性和力学性能,制成的薄膜坚韧且性能优异。

2019 年孙羽[28]分别采用界面缩聚、溶液缩聚和熔融缩聚 3 种方法制备了含叔丁基的双酚 AP 型聚芳酯(Tab.3,Entry 4)。研究发现,叔丁基侧基的引入增大了聚合物分子链的自由体积,降低了刚性,提升了聚芳酯的溶解性、耐热性和加工性能。其中,熔融缩合制备的聚芳酯无法成膜,而界面和溶液缩合制备的聚芳酯在固含量为 9%~16.67%时可成膜。同年 Shingte 等[29]通过界面缩聚制备了含全氢亚环己基结构的新型聚芳酯(Tab.3,Entry 5)。研究发现,该聚芳酯表现出较好的溶解性和热性能,且双酚单体中甲基取代基的数量和对称性对其玻璃化转变温度有显著影响。2020 年 Zhang 等[30]合成了含有不同比例环己烷单元的聚芳酯(Tab.3,Entry 6)。研究表明,环己基的引入使聚合物表现出优良的热性能、力学性能和熔体流动性,有望在光学薄膜、光学微透镜领域发挥重要作用。

Tab. 3 Structure and properties of bisphenol A-type polyarylates introducing rigid side groups

Entry	Polymerformula	Performance parameter	Characteristic
1[25]		T_g:198~256 ℃; η_{inh}:0.51~0.64 dL·g^{-1}; M_n:1.739×10^4~4.143×10^4 $T_{10\%}$:453~485 ℃	High intrinsic viscosity, high molecular weight, excellent thermal stability and good solubility
2[26]		T_g:209~259 ℃; $T_{10\%}$:435~500 ℃	Amorphous properties and good thermal stability
3[27]		T_g:208~274 ℃; $T_{10\%}$:440~458 ℃; R_m:68.2~86.8 MPa; e:2%~3%; CR > 45% E:5.7~7.8 GPa	Exhibits excellent heat resistance, mechanical properties and light transmission
4[28]		TS:9%~16.67%; $T_{\lambda=350\ nm}$ = 95%	Good solubility, heat resistance and processing properties

5[29]		$T_{10\%}$:453 ~485 ℃; T_g:201 ~267 ℃	Exhibits lower permeability and higher selectivity
6[30]		$T_{\lambda\ =\ 400\ nm}$ = 87.41%; $T_{\lambda\ =\ 450\ nm}$ = 88.07%; T_g:194.8 ~197.1 ℃; $T_{5\%}$:461 ℃; R_m:60 ~71 MPa; E:1.47 ~1.61 GPa η:47 ~790 Pa	Demonstrates good thermal stability, mechanical strength and processability

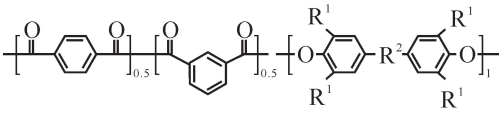
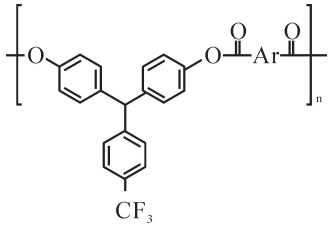
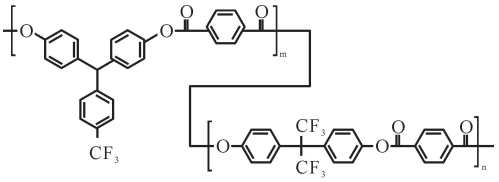
综上,在双酚 A 单体中引入刚性侧基(如联苯、萘、氧杂蒽、叔丁基、环己基),可显著提高材料的溶解性、热性能和力学性能;但也可能导致加工性变差和韧性下降。因此,实现聚芳酯性能的平衡是改性过程中需要着重考虑的因素。

2.3　含氟双酚 A

在双酚 A 结构中引入含氟基团能改变聚芳酯分子间的作用力及堆积结构,从而优化聚芳酯的性能。2007 年 Guzmán 等[31]通过高温缩聚制备了一系列聚芳酯(Tab.4,Entry 1)。结果显示,氟原子的引入改变了聚合物链的偶极矩,降低了电子极化作用,显著提高了聚芳酯的热稳定性和溶解性。

2014 年邓惠芳[32]采用低温溶液界面缩合法制备了新型聚芳酯(Tab.4,Entry 2)。研究发现,通过调控原料比例能合成含有三氟甲基和次甲基的聚芳酯(Tab.4,Entry 3)。该聚芳酯在强极性非质子溶剂(如 N,N-二甲基甲酰胺)和弱极性非质子溶剂(如四氢呋喃)中均具有优异的溶解性,且薄膜透光性良好。

Tab. 4　Structure and properties of bisphenol A-type polyarylates introducing fluorine-containing groups

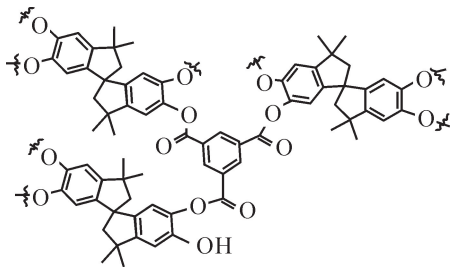
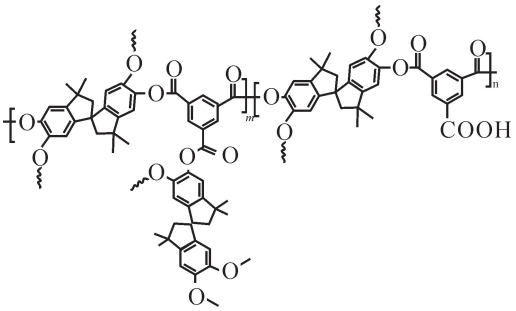
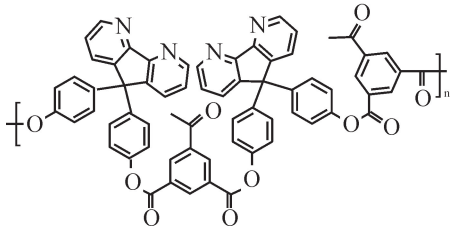
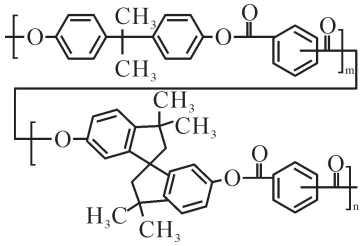
Entry	Polymer formula	Performance parameter	Characteristic
1[31]	 R^1:H　CH_3　H　CH_3 a　b　c　d R^2: $-C(CH_3)_2$　$-C(CH_3)_2$　$-C(CF_3)$　$-C(CF_3)_2$ a　b　c　d	T_g = 195 ℃; T_d = 425 ℃	Good thermal stability and solubility
2[32]		η_{inh}:0.61 ~1.14 dL · g^{-1}; T_g:227 ~243 ℃; R_m:62 ~70 MPa; E:1.36 ~1.67 GPa; e:9.96%~38.11%	Good solubility
3[32]	 m/n=0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20, 100/0 a　b　c　d　e　f　g	η_{inh}:0.46 ~1.14 dL · g^{-1}; T_g:199 ~236 ℃; R_m:44 ~76 MPa; E:1.12 ~1.81 GPa; e:3.46%~33.4%	Good solubility and light transmission properties

将含氟基团引入到双酚 A 结构中,可以提高聚芳酯的热稳定性、溶解性,降低结晶度和吸水性,使其在电子、光学、航空航天等领域具有广泛应用潜力。然而随着绿色化学的发展,含氟废水处理工艺仍需进一步改进。

2.4 含扭曲或非共平面结构的双酚 A

为了制备溶剂稳定、微孔可调控的选择性聚合物薄膜,2016 年 Jimenez 等[33]制备了交联刚性超薄聚芳酯纳米薄膜(Tab.5,Entry 1)。研究发现,扭曲结构的引入改善了聚芳酯微孔结构,增强了交联刚性。该聚芳酯纳米薄膜具有优异的分离性能,其溶剂渗透率比普通纳米薄膜高出 2 个数量级。2019 年 Yu 等[34]通过界面聚合制备了交联微孔聚芳酯膜(Tab.5,Entry 2)。结果表明,该聚芳酯显著提高了气体分离性能和稳定性,有望推动微孔聚合物膜在气体分离领域的应用。次年 Ren 等[35]制备了含氮杂环结构的微孔聚芳酯薄膜复合膜(Tab.5,Entry 3)。研究发现,含氮结构单元的引入增强了膜的微孔性和亲水性,改善了有机溶剂的渗透性,在制药、食品加工等领域具有重要意义。2021 年 Lu 等[36]通过界面聚合法制备了一系列含有螺旋环单元的共聚芳酯(Tab.5,Entry 4)。研究发现,引入螺旋环单元可显著提高材料的热性能、力学性能和介电性能,同时降低聚合物介电常数和损耗因子,使其在 5G/6G 等高频通信领域展现出重要的应用潜力。

Tab. 5 Structure and properties of bisphenol A-type polyarylates introducing twisted and non-coplanar structures

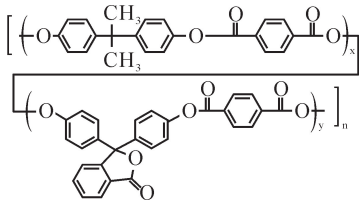
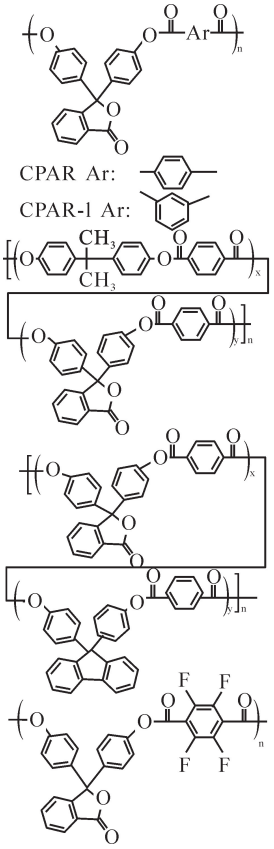
Entry	Polymer formula	Performance parameter	Characteristic
1[33]		T_d> 400 ℃	Higher permeability
2[34]		S_CO_2/N_2:45 ~21	High gas separation performance
3[35]		k:14.49(MeOH), 4.57(EtOH), 10.06(Acetone) L · m^{-2} · h^{-1} · bar^{-1}	Improvement of membrane microporosity, hydrophilicity and permeability
4[36]		T_g:199.6 ~223.3 ℃; T_d:463 ~482 ℃; R_m:71 ~73.9 MPa; E:1.8 ~2.4 GPa η:414 ~6.756×10^3 Pa	Good solubility, melt flow, mechanical properties

由此可见,在双酚 A 中引入扭曲或非共平面结构可调控分子链的自由体积,从而优化聚合物的溶解性和分离性能,使其在光学材料、高频通信等领域展现出广阔的应用前景。然而,这一策略会降低结晶性和耐化学性。因此,应合理设计分子结构,尽可能减少其带来的不利影响。

2.5　含酚酞结构的双酚 A

将酚酞结构引入到双酚 A 中能改善聚芳酯的溶解性、热稳定性、力学性能及分子选择性,使其在工程塑料、分离膜等领域发挥重要作用。2020 年 Guan 等[37]通过界面聚合法制备了含有酚酞基的共聚芳酯(Tab.6,Entry 1)。结果显示,在聚合物中引入酚酞单元可显著提高聚芳酯的溶解性、玻璃化转变温度、热稳定性及弹性模量和熔体黏度。然而,这一改性会导致聚合物的结晶度和断裂伸长率明显下降。同年关[38]通过溶液缩聚法制备了含酚酞结构的聚芳酯均聚物(Tab.6,Entry 2)。研究结果表明,该聚芳酯展现出良好的耐热性、力学性能和溶解性。为进一步优化性能,该课题组将双酚 A 结构引入酚酞聚芳酯主链,成功合成了一系列聚芳酯无规共聚物。研究显示,双酚 A 结构的引入能显著提升聚芳酯薄膜的拉伸强度和断裂伸长率。基于分子设计策略,Guan 等[39]将含供电子刚性芴侧基的双酚芴单体引入到酚酞聚芳酯主链中,利用芴侧基和酞侧基的相互作用,制备了酚酞聚芳酯共聚物,发现芴侧基与酚酞侧基之间的相互作用能赋予材料优异的耐热性和溶解性。此外,为改善聚合物的热稳定性、疏水性及介电性能,关兴华[38]采用低温溶液聚合法,成功制备了含 2,3,5,6-全氟亚苯基结构的综合性能优异的聚芳酯。

Tab. 6　Structure and properties of bisphenol A with phenolphthalein structure

Entry	Polymer formula	Performance parameter	Characteristic
1[37]		T_g:191~314 ℃; E:1.7~2.8 GPa; e:14.1%~11.2%	Exhibits good melt processing properties
2[38]		T_g = 300 ℃; $T_{5\%}$ = 472 ℃	Good heat resistance, mechanical properties and solubility

可见,酚酞型双酚 A 作为一种含有大体积侧基且具有扭曲或非共平面结构的单体,其引入聚合物主链能够有效破坏分子链的规整性并增加自由体积,从而显著提升聚合物的溶解性。同时,在使用酚酞单元调控聚合物性能时,需注意提升性能与保留延展性之间的平衡。

3 结语与展望

通过单体改性及聚合物改性策略构建综合性能优异的双酚 A 型聚芳酯材料,突破其熔融黏度高、成型难的技术瓶颈,是推动该材料在 5G 通信器件、新能源汽车、AR/VR 光学模组等高端装备领域产业化的关键。对二酸单体或双酚 A 单体改性(引入柔性基团、大侧基、含氟基团及扭曲和非共平面结构等),能显著提升聚芳酯的热稳定性、力学强度、耐化学性和阻燃性等,促进聚芳酯材料的多维应用场景。

针对高端装备制造与电子信息领域对特种工程塑料的性能需求,对聚芳酯单体结构进行创新设计,优化合成工艺,提升聚芳酯的综合性能是材料领域的重要发展方向。同时,开发无毒或低毒的双酚 A 替代品,发展绿色高效的聚合工艺,开发出综合性能更优异、加工更简便、成本更低的聚芳酯材料,推动特种工程塑料向高性能、环境友好方向转型升级,为相关领域的技术进步和产业发展提供有力支撑是永恒的追求目标。

参考文献:

[1] 林卓然. 聚芳酯在国外的发展[J]. 广州化工, 1980(3): 42-43.
Lin Z R. Development ofpolyarylate in foreign countries[J]. Guangzhou Chemical Industry, 1980(3): 42-43.

[2] Zhou A Y, Almijbilee M M A, Zheng J D, *et al.* A thin film composite membrane prepared from monomers of vanil5 and trimesoyl chloride for organic solvent nanofiltration[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 263: 118394.

[3] Sloan F. Liquid crystal aromatic polyester-arylate (LCP) fibers[M]. Structure and Properties of High-Performance Fibers, 2017: 113-140.

[4] Co k B. Molecular structure and phase change properties of various polymer-doped liquid crystal[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1191: 278-283.

[5] Bi F L, Xi Z H, Zhao L. Reactionmechanisms and kinetics of the melt transesterification of bisphenol-A and diphenyl carbonate[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2018, 50: 188-203.

[6] 苏家齐. 耐热透明塑料——聚芳酯[J]. 化工新型材料, 1994, 35(10): 20-23.
Su J Q. Heat-resistant transparent plastics--polyarylate[J]. New Chemical Materials, 1994, 35(10): 20-23.

[7] Oishi Y, Harada S, Kakimoto M A, *et al.* Preparation and properties of fluorine-containing polyarylates from tetrafluoroterephthaloyl chloride and bisphenols[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1989, 27: 1425-1428.

[8] 汪薇. 含硅聚芳酯的合成及表征[D]. 南京: 东南大学, 2004.
Wang W. Synthesis and characterization of silicone-containing polyarylate[D]. Nanjing: Southeast University, 2004.

[9] 田晨旭, 刘鹏清, 叶光斗, 等. 主链含磷可溶性聚芳酯的合成、表征及性能[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(6): 1020-1025.
Tian C X, Liu P Q, Ye G D, *et al.* Synthesis, characterization and properties of main-chain phosphorus-containing soluble polyarylesters[J]. Journal of Chemical Engineering in Higher Education, 2012, 26(6): 1020-1025.

[10] 高玉荣, 王锦艳, 蹇锡高, 等. 含二氮杂萘酮结构聚芳酯的合成及其在绝缘漆中的应用[J]. 功能材料, 2006, 37(3): 418-423.
Gao Y R, Wang J Y, Jian X G, *et al.* Synthesis of diazanone-containing polyarylate and its application in insulating varnish[J]. Functional Materials, 2006, 37(3): 418-423.

[11] 高玉荣, 刘程, 蹇锡高, 等. 含二氮杂萘酮联苯聚芳酯的合成和性能[J]. 材料研究学报, 2006, 20(5): 513-517.
Gao Y R, Liu C, Jian X G, *et al.* Synthesis and properties of diazanone-containing biphenyl polyarylate[J]. Journal of Materials Research, 2006, 20(5): 513-517.

[12] 刘程, 褚春波, 王锦艳, 等. 含 4-苯基二氮杂萘酮结构共聚芳酯的合成及性能[J]. 高分子学报, 2011(2): 186-191.
Liu C, Chu C B, Wang J Y, *et al.* Synthesis and properties of polyarylates containing 4-phenylphthalazinone moiety[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011, 2(2): 186-191.

[13] 佟佳莹, 张赛, 徐颖楠, 等. 分子主链含苝结构聚芳酯的合成及性能[J]. 精细化工, 2023, 40(11): 2430-2435.
Tong J Y, Zhang S, Xu Y N, *et al.* Synthesis and properties of perylene-containing structured polyarylesters in the molecular backbone[J]. Fine Chemicals, 2023, 40(11): 2430-2435.

[14] Liou G S, Hsiao S H, Huang H M, *et al.* Synthesis and photophysical properties of novel organo-soluble polyarylates bearing triphenylamine moieties[J]. Journal of Polymer Research, 2007, 14: 191-199.

[15] Liou G S, Hsiao S H, Huang H M, *et al.* Synthesis and electrochromism of novel organosoluble polyarylates bearing triphenylamine moieties[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45: 2004-2014.

[16] Liou G S, Lin S M, Yen H J, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of novel polyarylates bearing

pendent naphthylamine chromophores[J]. European Polymer Journal, 2008, 44: 2608-2618.

[17] Liu P Q, Zeng L X, Ye G D, *et al.* Bisphenol A based co-polyarylates: synthesis, properties and thermal decomposition mechanism[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20: 279.

[18] Muthusamy A, Balaji K, Murugavel S C, *et al.* Synthesis and characterization of liquid crystalline polyesters containing α, β-unsaturated ketone moiety in the main chain derived from 2, 6-bis (4-hydroxybenzylidene) cyclohexanone[J]. Polymer Science, Series B, 2020, 62: 245-255.

[19] 张萍, 吴林波, 卜志扬, 等. 界面缩聚法制备间苯二甲酰双酚酸酯聚芳酯[J]. 高分子学报, 2008(12): 1135-1141.
Zhang P, Wu L B, Bu Z Y, *et al.* Synthesis of aromatic polyesters from esters of diphenolic acid and isophthaloyl chloride by interfacial polycondensation[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(12): 1135-1141.

[20] Ren H H, Peng C C, Bo S H, *et al.* Synthesis and electro-optic properties of the chromophore-containing NLO polyarylate polymers[J]. Technical Institute of Physics and Chemistry, 2014, 8983: 1-13.

[21] Nagane S S, Verma S, Tawade B V, *et al.* Aromatic polyesters containing pendant azido groups: synthesis, characterization, chemical modification and thermal crosslinking[J]. European Polymer Journal, 2019, 116: 180-189.

[22] 张雨, 严光明, 张刚, 等. 高熔体流动性聚芳酯的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(5): 161-166.
Zhang Y, Yan G M, Zhang G, *et al.* Synthesis and properties of high melt flow polyarylate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(5): 161-166.

[23] Zhang Y, Lei Z, Yan G M, *et al.* Syntheses and properties of novel polyarylates with ethyl units as a side group[J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102643.

[24] 丁陶国. 双酚型聚芳酯的制备及性能研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2022.
Ding T G. Preparation and properties ofbisphenol-based polyarylate[D]. Huainan: Anhui University of Technology, 2022.

[25] Honkhambe P N, Avadhani C V, Wadgaonkar P P, *et al.* Synthesis and characterization of new aromatic polyesters containing biphenyl side groups[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106: 3105-3110.

[26] Honkhambe P N, Biyani M V, Bhairamadgi N S, *et al.* Synthesis and characterization of new aromatic polyesters containing pendent naphthyl units[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117: 2545-2552.

[27] Gao C, Wei M H, Liu X L, *et al.* Preparation and characterization of new aromatic poly(ether ester)s bearing cardo xanthene groups[J]. High Performance Polymers, 2016, 29: 1185-1191.

[28] 孙羽. 含叔丁基可溶性双酚 AP 型聚芳酯的制备及性能[J]. 合成树脂及塑料, 2019, 36(5): 26-30.
Sun Y. Preparation and properties of tert-butyl-containing soluble PAR-AP [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(5): 26-30.

[29] Shingte R D, Chatterjee D, Tawade B V, *et al.* Aromatic polyesters containing cardo perhydrocumyl cyclohexylidene groups: synthesis, characterization and gas permeation study[J]. Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry, 2019, 56: 136-145.

[30] Zhang Y, Yan G M, Zhang G, *et al.* Synthesis of high transparency polyarylates containing cyclohexane group[J]. Polymer, 2020, 186: 122047.

[31] Guzmán G M T, Ruiz T F A, Zolutukhin M, *et al.* Gas transport properties of high free volume polyarylates based on isophthalic/terephthalic acid chloride mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 305: 347-352.

[32] 邓惠芳. 新型含三氟甲基聚芳酰胺酰亚胺和聚芳酯的合成与表征[D]. 南昌: 江西师范大学, 2014.
Deng H F. Synthesis and characterization of noveltrifluoromethyl-containing polyarylamide imides and polyarylates[D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2014.

[33] Jimenez S M F, Song Q, Jelfs K E, *et al.* Polymer nanofilms with enhanced microporosity by interfacial polymerization[J]. Nature Materials, 2016, 15: 760-767.

[34] Yu S W, Li S C, Liu Y, *et al.* High-performance microporous polymer membranes prepared by interfacial polymerization for gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573: 425-438.

[35] Ren D, Li Y H, Ren S P, *et al.* Microporous polyarylate membrane with nitrogen-containing heterocycles to enhance separation performance for organic solvent nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 610: 118295.

[36] Lu H R, Li D S, Zhang Y, *et al.* Design of low dielectric constant and high transparent polyarylate containing spiral ring[J]. Polymer, 2021, 228: 123948.

[37] Guan X H, Nie H R, Wang H H, *et al.* High-solubility aromatic polyesters with fluorene and phthalein groups: synthesis and property[J]. High Performance Polymers, 2020, 32: 933-944.

[38] 关兴华. 酚酞基聚芳酯的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
Guan X H. Preparation and properties of phenolphthalein-basedpolyarylate[D]. Changchun: Jilin University, 2020.

[39] Guan X H, Nie H R, Wang H H, *et al.* High-performance soluble copolyarylate based on phenolphthalein: synthesis, characterization and properties[J]. Polymer International, 2019, 68: 1729-1738.

Progress on Research of Polyarylates Based on Bisphenol A and Its Derivative

Yingying Wu, Jiaxu Feng, Zhi Fan, Minjie Guo, Hongxiang Xie

(*State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China*)

ABSTRACT: Polyarylate (PAR) is a thermoplastic special engineering material with excellent performance, which have significant applications in fields such as automobile manufacturing, aerospace and electronic equipment. However, the broader application of polyarylates has been limited by its inherent properties such as poor solubility and high melt viscosity, which may due to its highly regular structure and strong intermolecular chain interactions of polyarylates. The development of bisphenol A and its derivatives has become a significantly strategy for improving thermal stability, chemical stability and processability of polyarylates. In this review, the relationship between the structural modification of bisphenol A monomers and the synthesis and properties of polyarylates in the past two decades were reviewed, hoping to provide guidance and impetus for the development of high-performance bisphenol A-based polyarylate materials.

Keywords: polyarylates; bisphenol A; thermoplastic; processability