

分子主链含茈结构聚芳酯的合成及性能

佟佳莹, 张 赛, 徐颖楠, 乔文强*, 王植源

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以 3,9-茈二酰氯、双酚 A、对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯为原料, 通过相转移界面缩聚法合成了一系列茈结构单元含量不同的聚芳酯 PAR-P_n (n 分别为 0.05%、0.10%、0.15%、0.20%, 表示 3,9-茈二酰氯的含量, 以双酚 A 的物质的量为基准计算得到, 下同)。通过 DSC、TGA、DMA、UV-Vis 及 PL 对材料的热稳定性、动态力学性能及光学性能进行了测试。结果表明, 所制备的聚芳酯在 N₂ 氛围中起始分解温度均在 468 °C 以上, 由 DMA 测得的玻璃化转变温度均在 211 °C 以上, 具有较高的耐热性。所有聚芳酯均具有光致发光的特性, 其氯仿溶液的发射峰位于 480~540 nm, 且荧光强度随茈结构单元含量的增加而增强。另外, 所制备的聚芳酯在常用有机试剂中均具有良好的溶解性。

关键词: 茈; 聚芳酯; 光致发光; 界面缩聚; 耐热性; 功能材料

中图分类号: TQ323.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023)11-2430-06

Synthesis and properties of polyarylates containing perylene unit in molecular backbone

TONG Jiaying, ZHANG Sai, XU Yingnan, QIAO Wenqiang*, WANG Zhiyuan

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: A series of polyarylates PAR-P_n (n is 0.05%, 0.10%, 0.15% and 0.20% respectively, indicating the content of 3,9-peryene diacyl chloride, calculated based on the amount of substance of bisphenol A, the same below) with different content of perylene were synthesized *via* interfacial condensation of perylene-3,9-dichloride, bisphenol A, isophthalic chloride and terephthaloyl chloride. The thermal stability, dynamic properties and optical properties of the polyarylates obtained were characterized by DSC, TGA, DMA, UV-Vis and PL spectra. The results showed that the initial thermal decomposition temperature and the glass transition temperature were above 468 °C and 211 °C, respectively, indicating high thermal stability of polyarylates. Furthermore, all the polyarylates exhibited photoluminescent characteristics with photoluminescent peaks at 480~540 nm, with the fluorescence intensity increasing with the increase of perylene content. In addition, the polyarylates showed good solubility in common organic reagents.

Key words: perylene; polyarylates; photoluminescence; interfacial polycondensation; thermal stability; functional materials

聚芳酯是一种高性能的工程塑料, 具有良好的热稳定性、力学性能以及优异的光学性能。目前已经广泛应用于电子电器、医疗器件、机械制造等领域^[1-3]。然而, 对于一些特殊场合, 其耐热性仍不能满足要求, 限制了其应用。为此, 可以通过在主链上引入大取代基、非平面基团、不对称单元等^[4-7]手段对聚芳酯进行改性, 以提高其耐热性。例如,

GUAN 等^[8]以酚酞和四氟对苯二甲酸为原料, 通过低温溶液聚合, 合成了一种半氟聚芳酯, 具有良好的耐热性 [玻璃化转变温度 (T_g) 为 300 °C, 热失重 5% 时对应的温度 ($T_{5\%}$) 为 473 °C]、溶解性以及机械性能。ZHANG 等^[9]以 4,4'-二乙基-1,1'-二苯基苯酚、双酚 A 和对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯为原料, 合成了一系列含乙基侧基的聚芳酯。这些聚

芳酯具有优良的热性能, T_g 为 196.2~196.9 °C, $T_{5\%}$ 为 437.9~458.5 °C。由此可知, 在分子结构中引入刚性更大的芳香族结构, 是提高聚芳酯耐热性的有效途径。

此外, 在聚芳酯的分子结构中引入荧光发色团, 如三苯胺、1,8-萘酰亚胺等, 可以赋予材料荧光特性^[10-11]。如, LIU 等^[12]将三苯胺结构单元构筑于聚芳酯的分子结构中, 得到了发光波长在 493~503 nm 的荧光材料, 并以 1-[*N,N*-二(4-羧基苯基)氨基]萘和多种双酚为原料^[13], 合成了一系列含萘结构的蓝色发光聚芳酯。在聚芳酯的分子结构中引入荧光生色基团所得到的发光聚芳酯, 可应用于传感器、显示器及聚合物发光二极管等领域^[11]。尽管有关发光聚芳酯的研究已经有一些报道, 但相关研究仍较少。

茈系衍生物是由稠合苯环组成的多环芳香族共轭分子, 属于典型的刚性 π - π 共轭结构, 具有良好的光、热以及化学稳定性^[14], 并且在可见光区具有很强的紫外吸收和荧光发射性能, 广泛应用于激光材料、液晶显示材料、电致发光器件、光电探测器和太阳能电池等领域^[15-18]。茈类化合物作为荧光材料已有较多报道^[19]。如, TAN 等^[20]合成了一种基于茈二亚胺的光致变色二乙烯二联体, HAO 等^[21]设计合成了一种基于茈四羰基的新型荧光探针。

基于上述分析, 如果将茈通过合适的方法引入到聚芳酯的分子结构中, 提高分子链的刚性, 同时赋予材料光致发光的特性, 将有望获得一类具有较高耐热性的发光聚芳酯新材料。因此, 本文以双酚 A、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯和 3,9-茈二酰氯进行四元共聚, 合成了一系列绿色光致发光聚芳酯,

并研究了茈结构单元含量的变化对其性能的影响, 该类聚芳酯有望作为高性能绿色发光材料应用于信息显示等领域。

1 实验部分

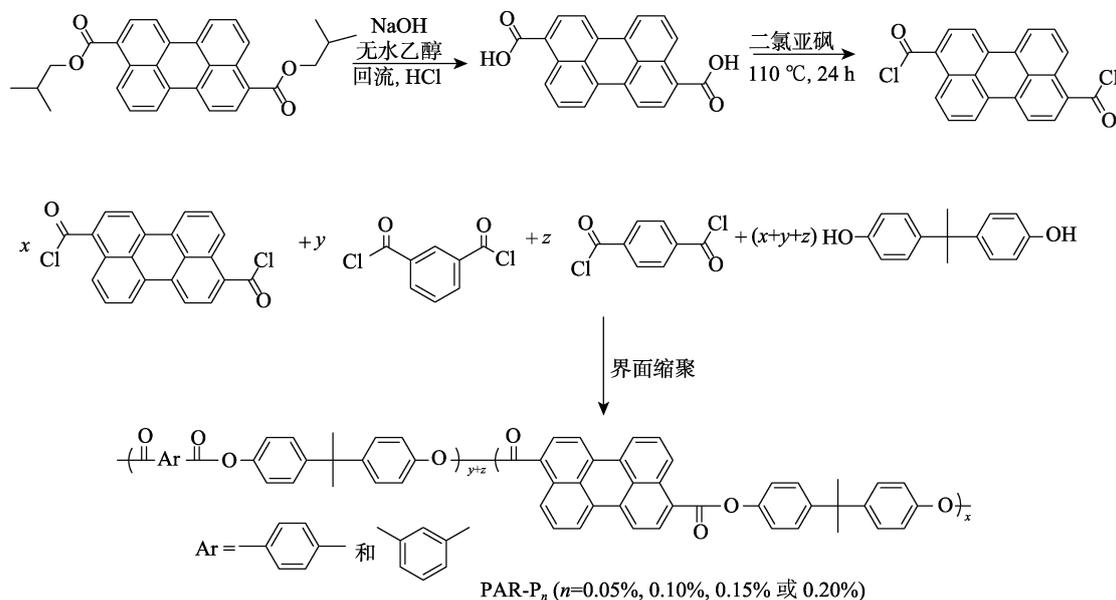
1.1 试剂与仪器

双酚 A (BPA) (质量分数 99%)、3,9-茈二酸二异丁酯 (质量分数 99%), 苄基三乙基溴化铵 (BTEAC) (质量分数 99%)、对苯二甲酰氯 (TPC) (质量分数 98%)、间苯二甲酰氯 (IPC) (质量分数 98%), 安徽泽升科技有限公司; NaOH, 分析纯, 天津市东丽区天大化学试剂厂; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 四氢呋喃 (THF)、氯仿、二氯亚砷、二氯乙烷、甲醇、丙酮、无水乙醇, 分析纯, 均直接使用, 天津市光复精细化工研究所。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; Varian DLG400 核磁共振波谱仪, 美国 Varian 公司; IRAffinity-1S 型傅里叶变换红外光谱仪、Solidspec-3700 型紫外-可见-近红外光谱仪、GPC-20A 凝胶渗透色谱仪, 日本 Shimadzu 公司; Q20 型差示扫描量热仪、Q850 型动态力学分析仪、Q500 型热失重分析仪, 美国 TA 仪器公司; QM 8000 荧光光谱仪, 日本 HORIBA 公司。

1.2 目标化合物的合成

以 3,9-茈二酸二异丁酯为初始原料, 经一系列反应合成了含茈结构单元的聚芳酯 PAR- P_n (n 分别为 0.05%、0.10%、0.15%、0.20%, 表示以 BPA 的物质的量为基准计算得到的 3,9-茈二酰氯的含量, 下同), 反应路线如下所示。



1.2.1 3,9-萘二酸的合成

将 10.00 g (22.09 mmol) 3,9-萘二酸二异丁酯、4.99 g (0.125 mol) NaOH 和 150 mL 无水乙醇加入到 250 mL 圆底烧瓶中, 加热回流。反应 4 h 后, 倒入质量分数为 18% 的盐酸溶液中, 得到鲜红色沉淀。将沉淀过滤, 并用 250 mL 水洗 3 次, 90 °C 真空干燥 12 h, 得到红色膏状固体 3,9-萘二酸, 产率 99%。¹HNMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ : 13.25(s, 2H), 8.84~8.92(m, 2H), 8.49~8.60(m, 4H), 8.19~8.21(dd, 2H), 7.72~7.78(m, 2H)。

1.2.2 3,9-萘二酰氯的合成

将 2.50 g (7.35 mmol) 3,9-萘二酸和 75 mL 二氯亚砷装入 250 mL 圆底烧瓶中, 在 110 °C 加热回流 24 h, 冷却至室温后, 析出红色固体, 过滤, 50 °C 干燥 24 h, 得到酒红色固体 3,9-萘二酰氯, 产率 75%。¹HNMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ : 8.90~8.92(d, 2H), 8.53~8.60(dd, 4H), 8.19~8.21(d, 2H), 7.74~7.78(t, 2H)。

1.2.3 聚芳酯的制备

采用相转移界面缩聚法^[1]合成了一系列萘结构单元含量不同的聚芳酯 PAR-P_{*n*}, 其中 *n* 代表萘结构单元与双酚 A 结构单元的百分比, 合成过程以 PAR-P_{0.10%} 为例。向装有机械搅拌器的 250 mL 三颈烧瓶中加入 1.25 g (31.25 mmol) NaOH 和 25 mL 去离子水, 搅拌溶解。随后加入 3.57 g (15.63 mmol) BPA 搅拌形成酚钠水溶液。将 2.22 g (10.92 mmol) IPC、0.95 g (4.68 mmol) TPC 和 0.006 g (0.0156 mmol) 3,9-萘二酰氯加入 25 mL 二氯乙烷中, 搅拌溶解。再向三颈烧瓶中加入 0.0782 g 相转移催化剂 BTEAC, 将配制好的酰氯混合溶液滴加至三颈烧瓶中, 聚合反应 4.5 h。反应结束后, 将反应液倒入分液漏斗中, 静置后分出有机相, 向有机相中加入 75 mL 二氯乙烷稀释, 将稀释后的有机相逐滴加入 500 mL 甲醇中沉淀, 得到淡黄色絮状沉淀物。抽滤, 滤渣分别用 300 mL 去离子水和甲醇各洗涤 3 次。所得产物敞口放置于通风橱中挥发掉大部分甲醇后, 于 50 °C 真空烘箱中干燥 12 h, 即可得到含萘的聚芳酯 PAR-P_{0.10%}。采用类似的方法, 改变 3,9-萘二酰氯和 IPC、TPC 的投料比, 可制备出 PAR-P_{0.05%}、PAR-P_{0.15%} 和 PAR-P_{0.20%}。

1.2.4 聚芳酯薄膜的制备

以 PAR-P_{0.10%} 薄膜的制备为例, 具体步骤如下: 将 0.20 g 聚合物加入到 2 mL THF 中, 溶解得到澄清透明溶液。将 1.5 mL 溶液均匀涂覆到 50 mm×50 mm 的玻璃板上, 将涂有聚合物溶液的玻璃板置于加热台上按程序升温 (30 °C/8 h、40 °C/1 h、50 °C/1 h、60 °C/1 h、70 °C/1 h) 去除溶剂, 随后自然冷却至室温, 将玻璃板放入 40 °C 温水中剥离, 得到聚芳酯薄膜。

1.3 结构表征与性能测试

采用凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测试聚合物的相对分子质量, 以苯乙烯为标样, THF 为洗脱液, 恒定流速为 1 mL/min。采用核磁共振波谱仪分析聚合物的 ¹HNMR 谱图。采用红外光谱 (FTIR) 分析样品的红外谱图, 测试条件: 波数范围为 3500~500 cm⁻¹, KBr 压片法。采用差示扫描量热仪 (DSC) 测试聚芳酯的 *T*_g, 测试气氛为 N₂, 测试温度范围为 40~300 °C, 升温速率为 10 °C/min。采用动态力学分析仪 (DMA) 测试聚芳酯薄膜的动态力学性能, 测试频率为 1 Hz, 测试温度范围为 30~300 °C, 升温速率为 5 °C/min。采用热失重分析仪 (TGA) 分析聚合物的热稳定性, 测试气氛为 N₂, 测试温度范围为 30~800 °C, 升温速率为 10 °C/min。溶解性测试是将 10 mg 聚合物装入盛有 1 mL 溶剂的试管中, 在室温下观察其溶解情况。采用紫外-可见-近红外光谱仪测试聚合物的紫外-可见吸收光谱, 扫描范围为 300~600 nm, 溶剂为氯仿。采用荧光光谱仪测试聚合物的光学性能, 溶剂为氯仿, 测试范围 475~650 nm, 激发波长 460 nm; 将 20 mg 聚合物溶于 1 mL 氯仿中得到聚合物溶液, 然后在石英玻璃片上旋涂, 制备聚合物薄膜, 测试聚合物薄膜的荧光光谱, 激发波长 470 nm。

2 结果与讨论

2.1 聚芳酯 PAR-P_{*n*} 的结构表征

采用相转移界面缩聚法, 通过改变 3,9-萘二酰氯的用量, 在室温下合成了一系列含萘的聚芳酯。GPC 测试结果 (表 1) 显示, 聚合得到的聚芳酯具有较高的相对分子质量, 数均相对分子质量 (*M*_n) 为 (4.09~6.23) × 10⁴, 重均相对分子质量 (*M*_w) 为 (9.63~14.5) × 10⁴。

表 1 聚芳酯的相对分子质量
Table 1 Relative molecular mass of polyarylates

	<i>M</i> _n	<i>M</i> _w	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n
PAR-P _{0.05%}	44600	115000	2.57
PAR-P _{0.10%}	40900	96300	2.36
PAR-P _{0.15%}	62300	145000	2.32
PAR-P _{0.20%}	56500	120000	2.12

图 1 为聚合物 PAR-P_{*n*} 的红外光谱图。从图 1 可以看出, 该系列聚合物均有类似的红外光谱图, 2970、2870 cm⁻¹ 处分别对应甲基的不对称和对称伸缩振动吸收峰, 1204 cm⁻¹ 处为酯基 C—O—C 的伸缩振动吸收峰, 1743 cm⁻¹ 处存在芳香酯羰基的特征吸收峰, 说明 PAR-P_{*n*} 成功合成。

以 CDCl₃ 为氘代试剂, 测定了 PAR-P_{0.20%} 的 ¹HNMR 谱图, 结果见图 2。

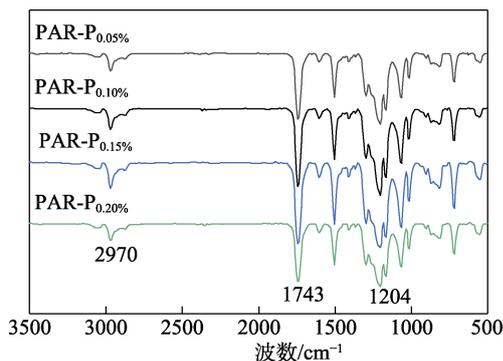


图 1 PAR-P_n 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of PAR-P_n

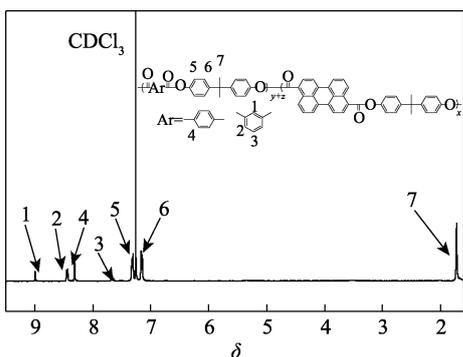


图 2 PAR-P_{0.20%} 的 ¹H NMR 谱图
Fig. 2 ¹H NMR spectrum of PAR-P_{0.20%}

由图 2 可以看出, PAR-P_{0.20%} 分子结构中的氢原子与其特征振动峰一一对应。具体数据如下:
¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ: 8.99(s, H₁), 8.43~8.45(d, H₂), 8.31(s, H₄), 7.79(m, H₃), 7.31~7.41(d, H₅), 7.15~7.17(d, H₆), 1.73(s, H₇)。其中, 茈结构单元由于含量过少无法在 ¹H NMR 谱图观察到对应的特征峰。

2.2 聚芳酯 PAR-P_n 的溶解性测试

表 2 为聚芳酯在常见有机溶剂中的溶解性。由表 2 可知, 聚芳酯 PAR-P_n 在室温下均能溶于 NMP、DMF、THF 和氯仿等常见有机溶剂。这种优异的溶解性为溶液法制备聚合物薄膜提供了条件。

表 2 PAR-P_n 的溶解性

Table 2 Solubility of PAR-P_n

PAR	NMP	THF	氯仿	DMF	丙酮
PAR-P _{0.05%}	+	+	+	+	-
PAR-P _{0.10%}	+	+	+	+	-
PAR-P _{0.15%}	+	+	+	+	-
PAR-P _{0.20%}	+	+	+	+	-

注: +表示室温下可溶; -表示室温下不可溶。

2.3 聚芳酯 PAR-P_n 的热性能测试

图 3 为聚芳酯的 TGA 曲线。图 3 中的插图为聚芳酯的 DMA 曲线。由图 3 可以获得样品热失重 5% 和 50% 时对应的温度 ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), 结果列于表 3。通常, $T_{5\%}$ 可作为样品的起始分解温度。由图 3 及表 3 可以看出, 所制备的聚芳酯的 $T_{5\%}$ 均在 468~475 °C

之间, 表明该系列聚芳酯均具有较高的热稳定性。这主要得益于聚合物分子主链中的刚性芳环结构的存在。图 4 为样品的 DSC 曲线。由图 4 可以看出, 在升温过程中, 各样品只出现了玻璃化转变过程, 未出现熔融峰, 说明该系列聚芳酯均为无定形材料。另外, 由 DSC 曲线可以看出, 随着聚合物中茈结构单元含量的增加, 材料的玻璃化转变温度 (T_g) 明显升高, 3,9-茈二酰氯用量为 0.05% 的样品 PAR-P_{0.05%} 玻璃化转变温度为 176 °C, 而当 3,9-茈二酰氯用量为 0.20% 时, PAR-P_{0.20%} 的玻璃化转变温度提高至 201 °C, 表明茈结构单元的引入可以明显提高材料的耐热性, 并且随着茈结构单元含量的增加, 样品的玻璃化转变温度逐渐提高。由样品的 DMA 曲线 (图 3 中插图) 可知, 聚芳酯 PAR-P_n 的玻璃化转变温度均在 211 °C 以上 (其中, PAR-P_{0.20%} 的 T_g 为 219 °C), 同样证明, 含有茈结构单元的聚芳酯具有良好的热性能。

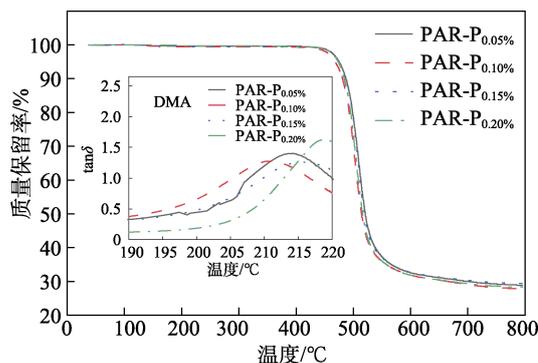


图 3 PAR-P_n 的 TGA 曲线 (插图为 DMA 曲线)
Fig. 3 TGA curves of PAR-P_n (Inset is DMA curves)

表 3 PAR-P_n 的热性能数据

Table 3 Thermal properties of PAR-P_n

PAR	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_g^{①}/^{\circ}\text{C}$	$T_g^{②}/^{\circ}\text{C}$
PAR-P _{0.05%}	475	521	176	214
PAR-P _{0.10%}	468	514	185	211
PAR-P _{0.15%}	475	519	194	216
PAR-P _{0.20%}	473	516	201	219

①由 DSC 测试所得; ②由 DMA 测试所得。

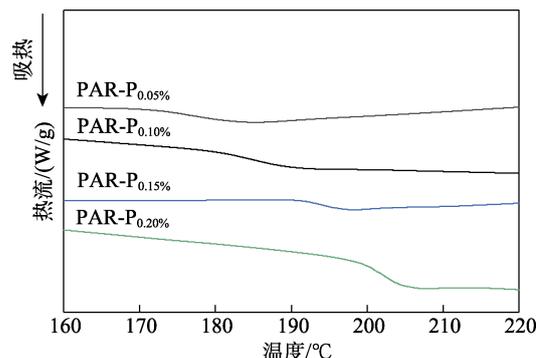


图 4 PAR-P_n 的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of PAR-P_n

2.4 聚芳酯 PAR-P_n 的光学性能测试

采用紫外-可见-近红外光谱仪和荧光光谱仪研究了聚合物的光学性能, PAR-P_n 的紫外-可见吸收光谱见图 5, 荧光光谱见图 6, 光物理数据见表 4。由图 5 可知, 聚芳酯在 440~500 nm 有较宽的特征吸收带, 可归属于萘环共轭体系 π-π* 跃迁所产生的特征吸收^[22], 证明萘结构单元的成功引入。其中, 440~470 nm 处的吸收带对应由基态至第二电子激发态各个振动的跃迁, 470~500 nm 处的吸收带对应基态至第一电子激发态各个不同振动能级的跃迁。由图 5 可以看出, 样品的吸收峰强度随聚合物中萘结构单元含量的增加而提高。

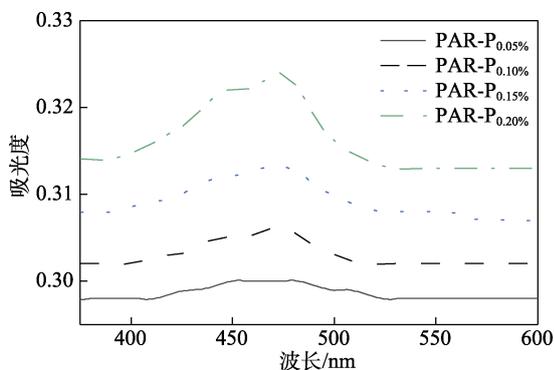
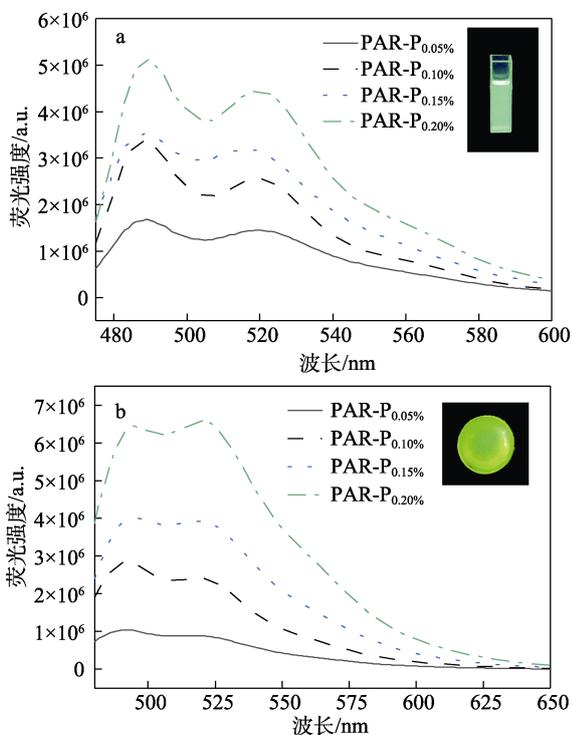


图 5 PAR-P_n 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of PAR-P_n



a—氯仿溶液, 激发波长 460 nm; b—薄膜, 激发波长 470 nm

图 6 PAR-P_n 的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of PAR-P_n

通常情况下, 荧光基团的发射波长比吸收波长

要长, 即产生斯托克位移。这是由于光在吸收过程中发生的振动弛豫引起的能量损失。由图 6 和表 4 可以看出, 聚芳酯的发射峰位于 495、520 nm 的绿光区, 且随着萘结构单元含量的增加, 荧光峰强度相应增强。当 3,9-萘二酰氯的用量从 0.05% 增加到 0.20% 时, 其氯仿溶液在 495 nm 处发射峰强度从 1.6×10^6 提升到 5.0×10^6 , 薄膜的荧光强度从 1.0×10^6 提升到 6.4×10^6 。在氯仿溶液中, 样品在 480~540 nm 波长范围内展示出具有精细结构的发射峰, 而在薄膜状态下样品的荧光光谱表现为宽而平滑的发射峰。这和分子的排列方式、聚集程度以及分子所处周围环境的极性有关^[23]。在稀溶液中, 聚合物以分子状态分散在溶剂中, 分子间相互作用弱, 而在膜态下, 聚合物分子之间存在较强的聚集作用, 因而膜态的荧光光谱变宽^[24]。

表 4 PAR-P_n 的光物理数据

Table 4 Optical properties of PAR-P_n

PAR	氯仿溶液 λ/nm		薄膜 λ/nm
	最大吸收	最大发射	最大发射
PAR-P _{0.05%}	479	490	493
PAR-P _{0.10%}	474	489	493
PAR-P _{0.15%}	474	489	494
PAR-P _{0.20%}	473	489	495

3 结论

通过相转移界面缩聚的方法, 以双酚 A、3,9-萘二酰氯、对苯二甲酰氯以及间苯二甲酰氯为原料, 合成了系列萘结构单元含量不同的聚芳酯 PAR-P_n。研究发现, 这些聚芳酯易溶于常见的有机溶剂, 具有较高的 T_g 以及良好的热稳定性。其中, PAR-P_{0.20%} 由 DSC 和 DMA 测得的 T_g 可分别达到 201 和 219 °C。在氯仿溶剂以及薄膜状态中, 该系列聚芳酯氯仿溶液在绿光区 (480~540 nm) 均有较强的发射, 且随着聚合物中萘结构单元含量的提高, 其荧光强度随之增强。

通过在聚芳酯的分子结构中引入少量刚性较大的萘结构单元, 可较大幅度提高材料的耐热性, 同时赋予材料光致发光的特性。本文的研究结果对于聚芳酯类材料的改性及应用领域的拓展有一定的借鉴意义。

参考文献:

[1] ZHANG Y (张雨), YAN G M (严光明), ZHANG G (张刚), et al. Synthesis and properties of high melt flowability polyarylate[J]. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)

- 程), 2020, 36(5): 161-166.
- [2] VERMA S, MAHER D M, NAGANE S S, *et al.* Thermally crosslinkable and chemically modifiable aromatic polyesters possessing pendant propargyloxy groups[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2019, 57(5): 588-597.
- [3] WU Z F, ZHANG G, YAN G M, *et al.* Aromatic polyesters containing different content of thioether and methyl units: Facile synthesis and properties[J]. *Polymer Research*, 2018, 25: 170.
- [4] MENG S Y, SUN N W, SU K X, *et al.* Novel organosoluble polyarylates based on diphenylamine-fluorene units: Synthesis, electrochromic, and electrofluorescent properties[J]. *High Performance Polymers*, 2017, 30(7): 1-8.
- [5] ZHAI Z, ZHAO N, LI P, *et al.* Polyarylate membrane constructed from porous organic cage for high-performance organic solvent nanofiltration[J]. *Membrane Science*, 2020, 595: 117505.
- [6] WANG Z F, HU J W, DING T G, *et al.* Synthesis of aromatic polyesters derived from bisphenol-A and bis(hydroxyphenyl)butane with diacyl chloride monomers[J]. *Applied Polymer Science*, 2022, 139: 1-9.
- [7] LIU P Q, WU T, SHI M W, *et al.* Synthesis and characterization of readily soluble polyarylates derived from either 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane or tetramethylbisphenol A and aromatic diacid chlorides[J]. *Applied Polymer Science*, 2011, 119: 1923-1930.
- [8] GUAN X H, MA Z F, KE Y, *et al.* Soluble polyarylate with high thermal stability and low-k at high frequency[J]. *Materials Letters*, 2022, 324: 132789.
- [9] 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, 48: 102643.
- [10] HU H N (胡海娜), LYU L H (吕丽华), XIONG X Q (熊小庆), *et al.* Dyes suitable for textile fluorescent dyeing and their application progress[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(6): 51-61, 96.
- [11] WANG Z F (王周锋), HU J W (胡俊伟), DING T G (丁陶国), *et al.* Research progress on functional modification of polyarylates[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2022, 50(2): 10-13, 92.
- [12] LIOU G S, CHANG C W, 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(10): 2004-2014.
- [13] LIOU G S, LIN S M, YEN H J. Synthesis and photoluminescence properties of novel polyarylates bearing pendent naphthylamine chromophores[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44: 2608-2618.
- [14] WANG Y, ZHANG Q, GONG J B, *et al.* Modulating optical and electrochemical properties of perylene dyes by twisting aromatic π -system structures[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 189: 109261.
- [15] HE Q, DONG F L, WANG H Q, *et al.* The effects of 1-and 3-positions substitutions on the photophysical properties of perylene and its application in thiol fluorescent probes[J]. *Tetrahedron*, 2022, 104: 132565.
- [16] LIU H L, WANG H L, LIU G, *et al.* Ultrasensitive sensing of hydrazine vapor at sub-ppm level with pyrimidine-substituted perylene diimide film device[J]. *Tetrahedron*, 2019, 75(13): 1988-1996.
- [17] DEEPA S, SURESH V. Perylene derivatives as a fluorescent probe for sensing of amines in solution[J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 134: 306-314.
- [18] HOLLAU F M, ZACH P W, BORISOV S M, *et al.* Dye functionalized-ROMP based terpolymers for the use as a light up-converting material *via* triplet-triplet annihilation[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5: 7535-7545.
- [19] WANG H (王辉), PONMANI J, SANGARAI AH N, *et al.* Current researches and application of perylene compounds[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2015, 27(6): 704-743.
- [20] TAN W J, LI X, ZHANG J J, *et al.* A photochromic diarylethene dyad based on perylene diimide[J]. *Dyes and Pigments*, 2011, 89: 260-265.
- [21] HAO C, ZHANG F X, JIANG T Y, *et al.* Perylene tetra-(alkoxycarbonyl) based 'turn-on' fluorescent probe for selective recognition of Cu(II) and its fluorescence imaging in living cells[J]. *Tetrahedron*, 2022, 117/118: 132840.
- [22] SHI H (施红), ZHANG Q (张清), LU J P (陆佳鹏), *et al.* Synthesis and optical properties of new polyfluorinated perylene-based fluorescent materials and its application in LED device[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition) (南京工业大学学报: 自然科学版)*, 2022, 44(4): 380-386, 435.
- [23] WANG P (王鹏), ZHANG H L (张海连), ZHANG L (张林). Preparation and characterization of perylene/phthalocyanine film[J]. *High Power Laser and Particle Beams (强激光与粒子束)*, 2008, 131(5): 765-768.
- [24] FENG Q U, XIE S L, TAN K S, *et al.* Conjugated nanopolymer based on a nanogrid: Approach toward stable polyfluorene-type fluorescent emitter for blue polymer light-emitting diodes[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1: 2441-2449.