中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 9 期: 2873 ~ 2896
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

高性能聚芳醚酮的结构设计与性能调控

孙炜博, 齐洪岩, 宋俊明, 孙熙然, 商赢双, 姜波, 王大明, 岳喜贵, 庞金辉, 赵成吉, 陈峥, 王艳, 张云鹤, 张海博, 牟建新, 王贵宾, 关绍巍, 姜振华*, 朱轩伯*

吉林大学化学学院, 高性能聚合物合成技术国家地方联合工程实验室, 特种工程塑料教育部重点实验室, 长春 130012
*通讯作者, E-mail: jiangzhenhua@jlu.edu.cn; zhuxuanbo@jlu.edu.cn

收稿日期: 2026-03-09; 接受日期: 2026-04-24; 网络版发表日期: 2026-08-24
国家自然科学基金(编号: 22522302, 22341301, 22373042)和长白山实验室科研项目(编号: CBS2025001)资助

摘要 聚芳醚酮(poly(aryl ether ketone), PAEK)凭借高耐热性、高强韧性与化学稳定性, 已成为特种装备、能源化工、电子信息及生物医用等领域中不可替代的关键结构材料. 随着先进制造与复杂服役环境对材料高性能与多功能需求的不断提升, 如何面向服役场景实现聚芳醚酮的定向精准设计与制备, 成为亟待解决的关键科学问题. 本文以"分子设计-聚集态调控-性能强化"为主线, 梳理聚芳醚酮的合成方法、结构与性能构效关系以及分子结构调控方法, 归纳结晶行为与非晶松弛对宏观性能的影响机制, 并总结其在极端环境结构材料与高温功能器件中的应用进展. 面向深空、深海与极地等极端服役场景, 单一性能优化已难以满足应用需求, 结构-功能一体化设计成为重要发展趋势, 期望本文能够为未来高性能聚芳醚酮的定向设计与功能调控提供帮助.

关键词 聚芳醚酮, 聚集态调控, 构效关系, 结构功能一体化

1 引言

随着航空航天、高端装备及能源技术的发展, 材料在高温、高载荷与复杂介质等极端服役环境中的结构稳定性与长期可靠性问题日益突出[1~4]. 传统工程塑料难以在强腐蚀或高温条件下同时兼顾力学强度与尺寸稳定性. 因此亟需发展兼具耐热性、力学性能与化学稳定性的高性能聚合物材料. 聚芳醚酮(poly(aryl-ether ketone), PAEK)是一类以芳香主链为骨架、由醚键与酮羰基交替连接构成的半结晶热塑性聚合物(图1), 典型代表包括聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)和聚醚酮酮(PEKK)等. 得益于芳香环、醚键与酮羰基等结构单元的协同作用, PAEK链段在刚性、运动能力及有序堆砌之间形成了良好平衡, 并进一步影响其聚集态结构, 从而赋予材料优异的耐热性、力学性能与化学稳定性, 因此成为极端环境结构材料体系中的重要代表[5].

自20世纪70年代实现工业化以来, PAEK研究经历了从合成方法探索、基础物性表征到结构调控与工程应用拓展的发展过程. 近年来, 随着先进制造技术及高端装备应用需求的不断提升, 研究人员围绕分子结构设计、聚集态调控及功能化改性等方面开展了大量研究, 推动了PAEK材料在航空航天结构部件、生物医用植入体及高温功能器件等领域的应用不断拓展[6,7]. 目

引用格式: Sun W, Qi H, Song J, Sun X, Shang Y, Jiang B, Wang D, Yue X, Pang J, Zhao C, Chen Z, Wang Y, Zhang Y, Zhang H, Mu J, Wang G, Guan S, Jiang Z, Zhu X. Structural design and performance regulation of high-performance poly(aryl ether ketone)s. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 2873–2896, doi: 10.1360/SSC-2026-0058

© 2026 《中国科学》杂志社

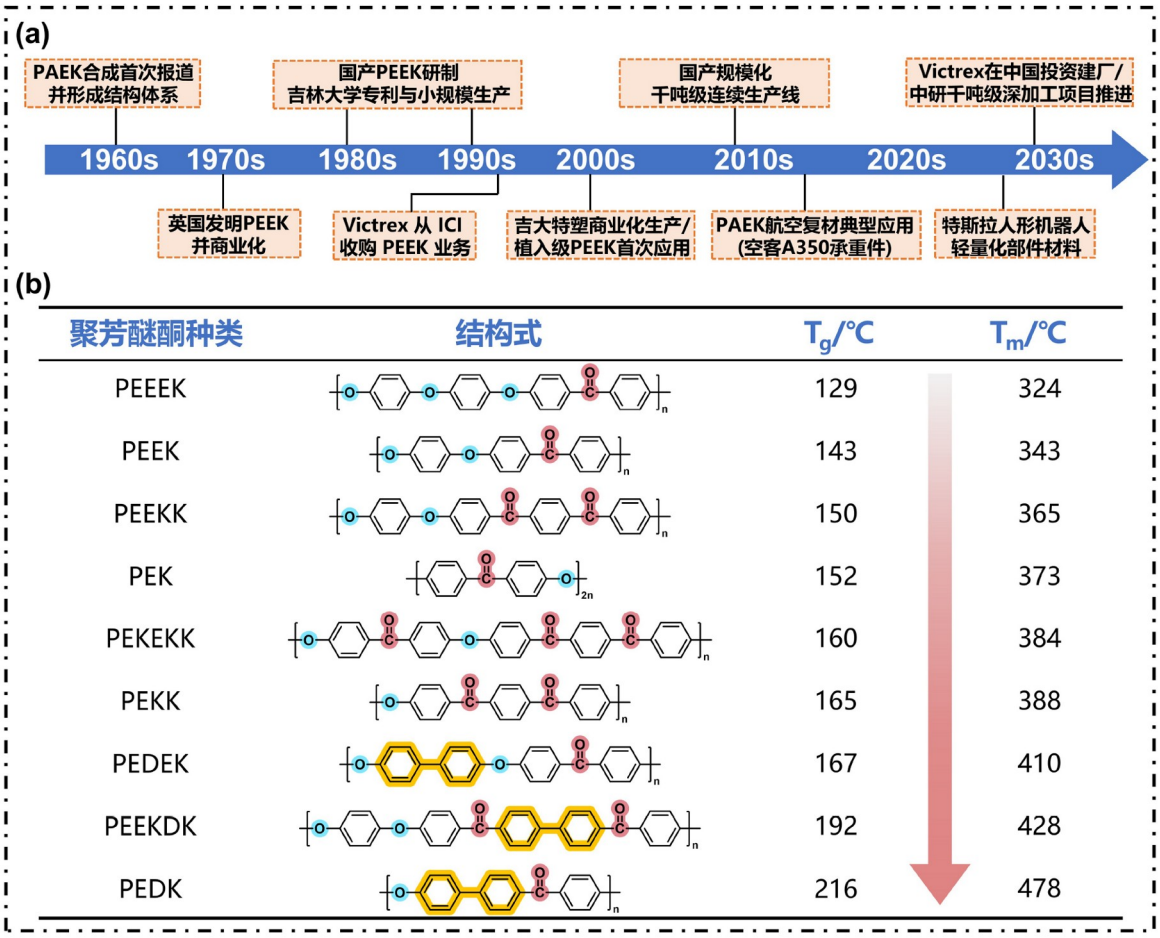


图 1 (网络版彩图) (a) 聚芳醚酮关键技术发展节点. (b) 典型材料种类及其性能特征比较

Figure 1 (Color online) (a) Major technological development milestones of poly(aryl ether ketone) materials. (b) Comparative overview of typical material types and their performance characteristics.

前, 已有部分综述[8~11]对PAEK的研究进展进行了总结, 但随着近年来分子设计策略、聚集态调控方法及应用场景的持续拓展[12~15], 有必要从更系统的结构调控视角出发, 进一步归纳PAEK的结构设计原则及其性能调控机制.

基于此, 本文围绕“分子设计-聚集态调控-性能强化”这一主线, 系统综述了近年来聚芳醚酮在分子结构设计、共聚与拓扑调控、结晶与非晶结构调控以及功能化与复合化方面的研究进展. 重点讨论主链化学结构对聚集态的影响机制以及聚集态结构在热稳定性、力学强度与化学稳定性中的关键作用. 本文旨在从理论与机制角度出发, 为PAEK材料的理性设计和工程应用提供参考, 并为未来实现结构-功能一体化设计与可预测制造奠定基础.

2 聚芳醚酮的分子结构设计及其性能调控

聚芳醚酮的性能优势源于其分子结构在刚性与柔性之间的精确平衡. 芳香主链赋予材料较高的链段刚性和优异的耐热性能, 醚键的引入则在保持主链刚性的同时增强了链段运动能力, 有助于改善加工过程中的流动受限问题. 酮羰基的存在增强了分子链间相互作用, 并对链段刚性、链堆砌方式产生重要影响, 进而对材料的耐热性和化学稳定性起到关键作用. 因此, 如何在分子层面协调不同结构单元的作用, 实现各性能之间的协同优化, 成为PAEK结构设计的核心问题.

2.1 聚芳醚酮的合成路线

分子结构设计的前提是合成方法的可控性, PAEK

主要通过芳香族单体之间的缩聚反应制备. 根据反应机理不同, 合成路线主要包括亲核芳香取代反应(SNAr)和亲电芳香取代反应(EAS)两类.

目前工业化与学术研究中最为成熟的路线是基于SNAr的缩聚体系, 通常以芳香族二酚与含活化卤素取代基的芳香族二卤化物为单体, 在强碱和高沸点极性溶剂中进行(图2a). 酮羰基等吸电子基团对芳环的活化作用, 是反应顺利进行并获得高分子量聚合物的关键结构因素[16]. SNAr路线分子量可控性高, 结构规整性良好, 且适配共聚设计, 因此成为了PEEK、PEK等典型PAEK材料的合成方法. 但该路线依赖于高极性溶剂与高温条件, 对反应介质与单体纯度要求严格.

相比之下, EAS路线主要通过Friedel-Crafts酰基化反应构筑酮羰基连接的芳香主链, 通常在强路易斯酸催化下进行, 酮羰基通过原位酰基化形成(图2b). EAS路线在高酮含量聚芳醚酮的主链合成方面具有独特优势, 尤其适用于PEKK等材料的规模化制备, 目前已具有成熟的技术体系[17]. 但该反应过程中易发生支化和沉淀析出, 导致分子量增长受限、分布变宽, 结构可控性较SNAr路线有所下降[18].

近年来, 过渡金属催化偶联策略被引入PAEK主链构筑体系[19], 突破了传统芳香取代反应对电子效应的依赖, 使部分难以通过SNAr实现的结构单元得以引入. 与此同时, Nunes和Pang等[20,21]分别报道了在新型反应体系和改性介质中制备PAEK的研究工作, 为兼顾环境友好性与结构可设计性提供了新的研究方向. 此外, Zhu等[22]通过多尺度模拟, 阐明了反应初期产生的少量超长分子是导致最终产物分子量分布不可控的根本原因, 并提出了分步投料法控制反应初期预聚物分散度的策略, 在小试尺度下实现了PEEK分子量分布的有效降低, 该方法为分子量分布调控提供了新的设计思路, 但在规模化应用中仍需进一步优化工艺复杂性与成本问题. 这一结果表明, 多尺度理论模拟已能够在聚芳醚酮线性缩聚过程中实现从反应路径到产物分布的跨尺度关联, 为聚合过程调控及可预测制造提供了重要支撑.

2.2　聚芳醚酮分子结构与性能关系

PAEK的热性能、力学性能和化学稳定性受到醚键与酮羰基比例、芳香结构对称性以及刚性单元引入等多种结构因素的共同影响. 因此, 有必要围绕结构变量, 建立分子结构与宏观性能之间的构效关联.

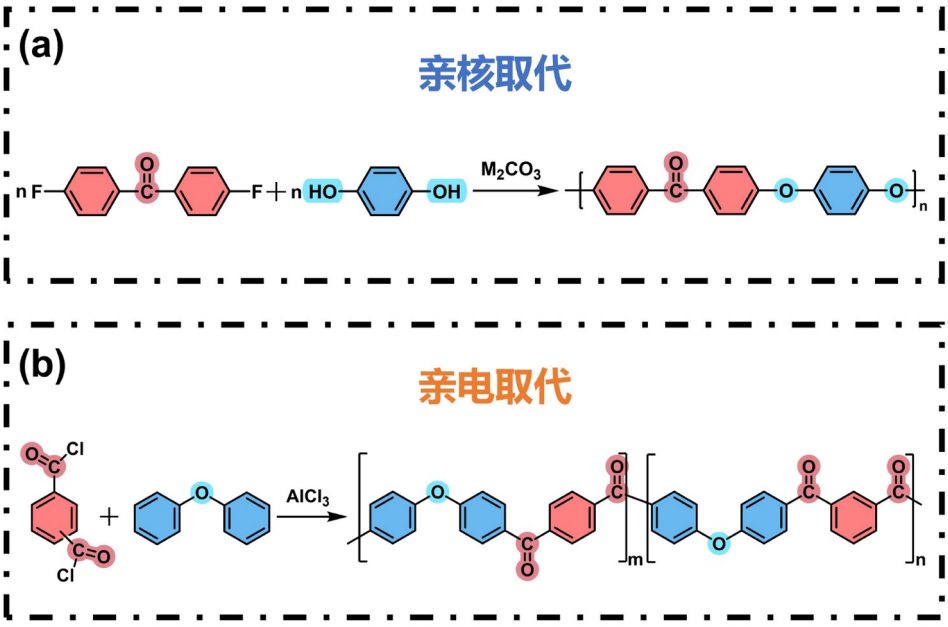


图 2　(网络版彩图)聚芳醚酮聚合反应路线. (a) 聚醚醚酮的亲核取代缩聚合成路线. (b) 聚醚酮酮的亲电取代缩聚合成路线[17]

Figure 2　(Color online) Representative polymerization routes for PAEK. (a) Nucleophilic aromatic substitution polycondensation route for PEEK. (b) Electrophilic aromatic substitution polymerization route for PEKK [17].

2.2.1 醚酮比例对性能的影响

在PAEK主链结构中, 醚键与酮羰基的比例是决定分子链刚性和分子间作用强度的关键因素之一. 从分子构型角度看, 酮羰基具有较强的极性效应, 有利于增强链间作用, 并对分子链的规整堆砌与聚集态结构形成产生重要影响; 而醚键则引入一定程度的构象柔顺性, 降低旋转能垒并削弱分子间相互作用强度. 因此, 醚/酮比例的变化本质上是在调控链段刚性-极性相互作用-构象自由度之间的平衡. 随着酮羰基比例的提高, 链段刚性与偶极相互作用增强, 通常表现为玻璃化转变温度(T_g)与熔点(T_m)的升高(图3a). 但与此同时, 分子链间偶极相互作用的增强会限制熔融态链段松弛与构象重排, 从而导致熔体黏度升高. 此外, 链结构规整性与堆砌能力的提高还会改变体系的结晶动力学过程, 使材料的结晶行为对加工热历史更加敏感, 进而影响材料的加工适应性[23]. Pérez-Martín等[24]则提出通过合理引入醚键, 在保持较高耐热等级的同时, 可有效改善材料的熔体流动性, 为高性能PAEK的加工成型提供更宽的工艺窗口. 这表明, 醚/酮比例调节所体现的并非单一热性能提升, 而是耐热性与加工能力之间的协同与制约. 在PEKK等体系中(图3b), 酮羰基含量及其在主链中的分布方式共同决定了材料的熔点、结晶速率及结晶完善程度[25]. 这是因为不同酮羰基分布会改变链段规整性及分子链堆砌方式, 从而影响结晶行为与熔融特征. 同时, 链段序列排布还会影响柔性链段与刚性链段在分子链流动过程中的协同运动. 在化学组成相同的条件下, 仅调整聚醚醚酮分子链中柔性链段和刚性链段的序列分布, 即可在保持热性能和力学性能接近的同时显著降低熔体黏度, 进一步影响材料的加工流动特征[26]. 这表明醚/酮比例的作用不仅体现在平均组成上, 还与结构分布方式密切相关. 对于要求高温服役稳定性的应用场景, 较高酮羰基含量有助于提高热稳定性和尺寸保持能力. 但对于注塑、熔融沉积或复杂构件成型等对流动性更为敏感的加工过程, 则需避免酮羰基比例过高所导致的工艺窗口过窄问题. 因此, 在高性能PAEK设计中, 合理调控主链中酮羰基与醚键的比例与分布方式, 是实现高耐热等级与可加工性统一的分子结构基础.

2.2.2 芳香构型及链段分布对性能的影响

除官能团比例外, 芳香结构的几何构型及链段分布特征对PAEK的聚集态结构和力学性能同样具有重要影响. Blundell等[27]研究发现, 由高度对称芳香单体构筑的PAEK更易形成规整堆积的晶体结构, 从而表现出更高的拉伸强度和弹性模量. 从聚集态结构来看, 芳香结构规整性提高有利于链段有序排列和晶体堆砌, 因而能够提升材料的模量、强度及耐热性, 但规整堆砌往往会同步削弱非晶区链段协同松弛与塑性耗能能力, 从而使材料更易表现出断裂韧性下降和脆性增加的趋势. 当主链中引入间位结构或几何不对称单元时, 链段规整性被打破, 导致晶体堆砌能力下降, 虽然降低了模量上限, 却往往能改善断裂韧性与冲击性能[25]. 这类改善并不只是来自结晶度的变化, 更与链段构象自由度增加、晶区/非晶区应力分配方式改变以及局域松弛有关. 在复合材料体系中, 芳香结构的几何构型对界面行为的影响更为显著(图3c), 规整堆砌与分子极性分布特征会改变基体表面能与链段的取向方式, 强化基体与纤维之间的界面相互作用, 提高界面剪切强度与载荷传递效率[28]. 但从工程应用角度看, 规整性增强所带来的界面强化和基体刚化, 并非完全对应更好的加工性能和损伤容限, 仍需结合具体应用需求进行权衡. 因此, 在高性能PAEK的分子设计中, 应避免单纯追求高度规整堆砌, 而应基于目标应用需求, 实现从刚性承载材料到高韧性结构材料的可控设计.

2.2.3 刚性结构单元对性能的影响

除醚/酮比例与芳香构型外, 在主链重复单元中引入刚性结构片段, 是调控PAEK分子结构特征的重要方式. 刚性单元如联苯、稠环芳香结构及含杂环片段等, 可提高分子内旋转能垒, 增强链段构象稳定性. 随着刚性结构含量增加, 分子链构象波动减小, 玻璃化转变温度提高, 高温力学稳定性增强. 然而, 骨架刚性过高可能导致熔体黏度上升, 溶解性与流动性下降, 加工窗口缩窄. 其原因在于, 刚性链段会进一步限制熔融态分子链的构象调整和松弛行为, 同时增强链间作用, 从而提高熔体流动阻力并增加加工控制难度. 因此, 刚性结构单元的设计需在耐热性与可加工性之间取得平衡[29,30]. Jian等[31]在PAEK主链中引入含联苯取代结构的*N*-杂环单元(图3d), 通过增强骨架刚性与限制旋转自由度, 实现了热性能与力学性能的提升, 同时保持加工可行性. 该研究表明, 在不改变基本官能团比例与芳香对称性的前提下, 通过引入刚性结构单元, 可

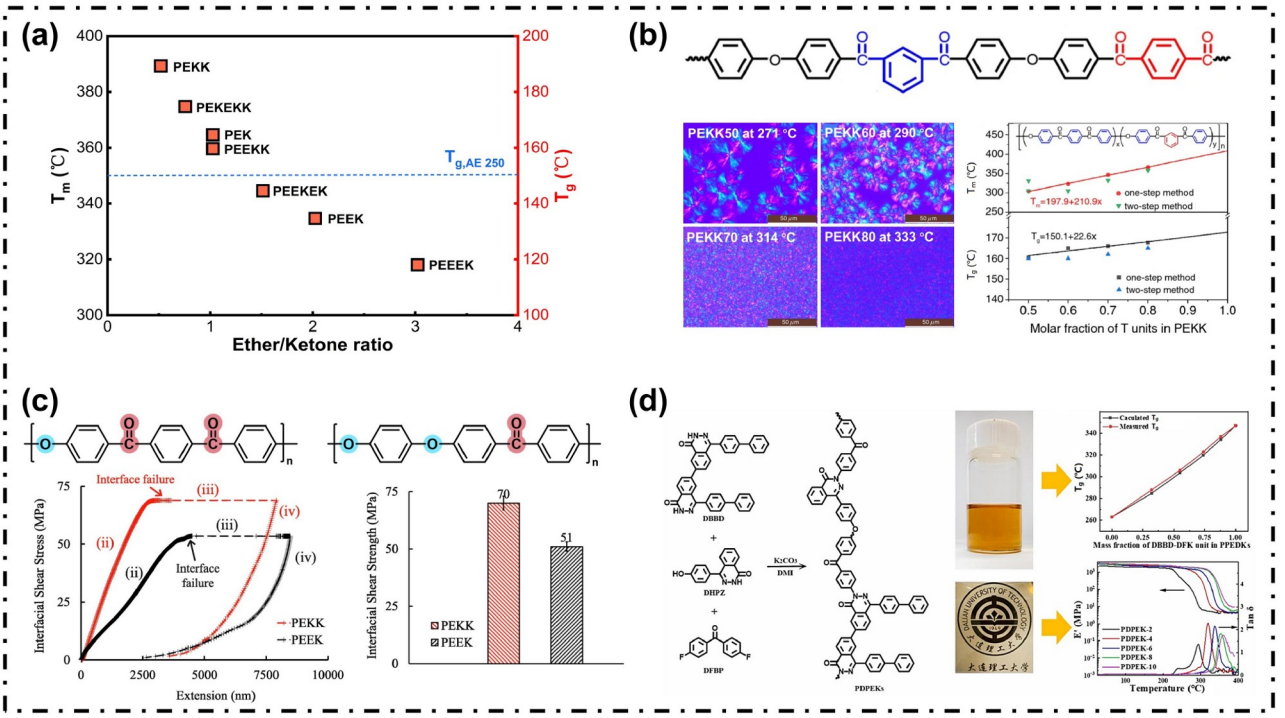


图 3　(网络版彩图)聚芳醚酮分子链结构对材料性能的影响. (a) 醚/酮比例对聚芳醚酮熔点与玻璃化转变温度的影响[23]. (b) 聚醚醚酮中对苯/间苯结构单元比例对热性能的调控作用[25]. (c) 不同链段序列聚芳醚酮的界面剪切强度对比[28]. (d) 不同结构单元对聚芳醚酮稳定性的影响[31]

Figure 3　(Color online) Influence of molecular chain architecture on the properties of PAEK. (a) Effect of ether-to-ketone ratio on melting temperature and glass transition temperature [23]. (b) Correlation between para-/meta-phenylene unit ratio in PEKK and thermal properties [25]. (c) Comparison of interfacial shear strength for PAEKs with different segment sequences [28]. (d) Impact of structural units on the stability of PAEK [31].

在分子层面实现性能与加工性的协调调控. 因此, 刚性结构单元的合理引入构成区别于比例调节与构型优化的另一种分子设计思路, 但其应用不应理解为对骨架刚性的单向强化, 而应综合考虑耐热性能、力学性能与加工性能之间的平衡关系.

总体来看, PAEK分子结构设计是一个面向服役需求的多参数协同优化过程. 无论是提高酮羰基比例、增强芳香结构规整性, 还是引入更高刚性的结构单元, 都能在不同程度上提升材料的耐热性能及力学性能, 但同时也可能通过增强链间相互作用、提高链堆砌规整程度和限制链段松弛, 导致熔体黏度升高、加工窗口收窄以及断裂韧性下降等问题. 相反, 适度引入醚键、不对称结构或扭曲构型, 虽可能在一定程度上牺牲热性能和力学性能上限, 却有助于改善链段运动能力、调节结晶行为并提升加工性能. 这表明, PAEK分子结构与性能之间并非简单的一一对应关系, 而是受到多结构参数的共同影响, 仅依赖经验归纳已难以充分支撑复杂体系下的材料设计与性能预测. 随着数据驱动方法在高性能芳香聚合物研究中的应用, 相关构效关系的认识正由经验归纳逐步拓展至机理分析与预测设计相结合的研究模式, 为复杂结构参数条件下的材料筛选与定向设计提供了新的研究思路[32,33]. 由此可见, PAEK材料设计的关键不在于单一追求耐热性和力学性能的提高, 而在于围绕应用需求, 在热学性能、力学性能及加工性能之间建立合理平衡, 从而为后续材料设计与工程应用提供更具针对性的指导.

2.3　聚芳醚酮的分子结构设计方法

在明确分子结构变量对性能影响规律的基础上, 如何实现结构单元的可控设计成为核心问题. 目前,聚芳醚酮的分子结构设计主要包括两类方法: (1) 多单体共聚, 通过调节单体种类、比例及引入方式实现主链组成与分布特征的调控; (2) 特殊拓扑结构设计, 通过构建支化、星型或交联结构等拓扑单元, 改变分子骨

架的空间连接方式. 二者分别从主链组成与连接方式, 为聚芳醚酮分子结构的设计提供方法.

2.3.1 共聚聚芳醚酮分子设计

在线型聚芳醚酮体系中, 材料性能往往受限于主链高刚性与熔融加工性之间的内在矛盾. 随着对耐热性能和力学稳定性的要求进一步提高, 多单体协同共聚逐渐成为拓展分子结构维度的重要手段, 通过引入不同类型的芳香结构单元, 可在保持主链稳定骨架的前提下, 调节链段规整性、空间构型与极性分布特征.

围绕这一思路, 研究人员发展了多种共聚体系, 如聚醚醚酮-聚醚醚酮酮共聚物、聚醚醚酮-含联苯结构聚醚醚酮共聚物以及聚醚醚酮酮-聚醚醚醚酮酮共聚物等. 通过调节不同酮/醚结构单元的组合比例与引入方式, 可在分子层面调节主链刚性、极性分布与链构象特征, 从而拓展材料结构设计空间[34]. 除单体种类外, 单体在主链中的排列方式同样构成重要的结构调控方式. 通过控制投料顺序、反应活性比及聚合路径, 可构建无规、嵌段或梯度等不同序列结构, 使单体单元在主链中的空间分布呈现差异化特征[35]. Wu等[36]指出, 不同共聚组成与单体分布方式会影响结晶行为及相结构调控方式, 体现出共聚在聚集态调控中的基础作用.

近年来, 共聚策略进一步与功能单元引入相结合, 形成结构-功能协同的分子设计路径[37]. Jian等[38]通过将4-(4-羟基苯基)-2*H*-邻苯二嗪-1-酮(DHPZ)单体与PEEKK基本重复单元进行共聚(图4a), 构建含扭曲刚性结构单元的共聚体系可在维持高热稳定性的同时降低链段规整堆砌能力, 实现结晶性与加工性的平衡. Wang等[39]设计合成了含不同腈基含量的单体, 与酚酞型结构单元进行共聚反应(图4b), 构建了一系列腈基含量可调的PAEK共聚物. 通过调节单体比例, 实现了主链极性单元的可控嵌入, 构建组成可调的PAEK共聚体系.

在功能电介质体系中, 序列工程通常依赖多单体共聚实现. 通过引入不同电子结构特征的单体进行协同聚合, 可在主链中形成特定比例与分布方式的功能单元(图4c), 从而构建分子能级分布可调的共聚体系[40]. 以三元共聚策略构建的系列具有不同的聚集和光致发光行为的聚芳醚酮(PEK-DZ*x*)系列绝缘基体进一步表明(图4d), 不同单体组合及其引入顺序能够形成差异化的单体排列方式与结构单元分布特征[41]. 此外, 在共聚体系中引入可参与后续反应的功能单体, 是实现分子骨架预构筑的重要方式. Hu等[42]将4-苯乙烯磺酰基(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂(LiSTFSI)单体与含烯丙基侧基的PAEK共聚(图4e), 在聚合过程中嵌入离子结构单元, 为后续体系构筑提供分子基础. Chao等[43]则在软硬单元交替的PAEK共聚主链中引入蒽基侧基(图4f), 通过控制单体比例与序列分布, 实现含功能侧基的共聚骨架构筑, 为后续动态交联反应提供反应位点.

2.3.2 特殊拓扑结构聚芳醚酮的分子设计

相较于传统线型结构, 特殊拓扑结构通过改变链端数量、分支方式或网络化约束条件, 在不显著破坏芳香主链耐热骨架的前提下, 引入新的结构自由度, 从而拓展PAEK的性能调控空间.

超支化聚芳醚酮通过在主链引入多分支节点, 构建出具有高分支度和高链端密度的三维树枝状拓扑结构, 显著提高自由体积, 从而有效改善溶解性与加工流动性. 通过引入线性、树枝状及端基单元, 构建具有多级拓扑结构的超支化聚芳醚酮体系(图5a), 能够在维持主链耐热性的前提下突破传统线性PAEK加工黏度高、溶解性差的瓶颈[44]. 此外, 由高链端密度带来的自由体积增加, 有助于提高溶解性与成膜性能. Benes等[45]构建了末端含反应基团的超支化聚芳醚酮(图5b), 赋予材料良好的溶解性与成膜性, 并通过可控交联, 提升高温尺寸稳定性与服役稳定性, 为高温分离膜材料提供了新的设计策略. Li等[46]将可溶性超支化聚芳醚酮作为增韧相引入环氧体系, 实现了力学与热稳定性的协同提升. 此外, 高链端密度使超支化聚芳醚酮成为理想的功能化平台. Mu等[47]合成了含联苯单元的荧光超支化PAEK, 并通过末端官能化实现固态/溶液发光行为调控. 因此, 超支化结构为突破线型PAEK“高刚性-高黏度”结构瓶颈提供了有效途径, 使材料在加工可行性与结构稳定性之间实现新的平衡.

与线型或超支化结构不同, 环状聚芳醚酮通过消除分子链端, 构建出闭合回路型拓扑结构. 这种“无链端”特征改变了熔体中链缠结方式和聚集态调控路径, 是研究拓扑结构效应的重要模型体系. Qi等[48]提出以反应性前体构筑环状PEEK低聚体并用MALDI-TOF证

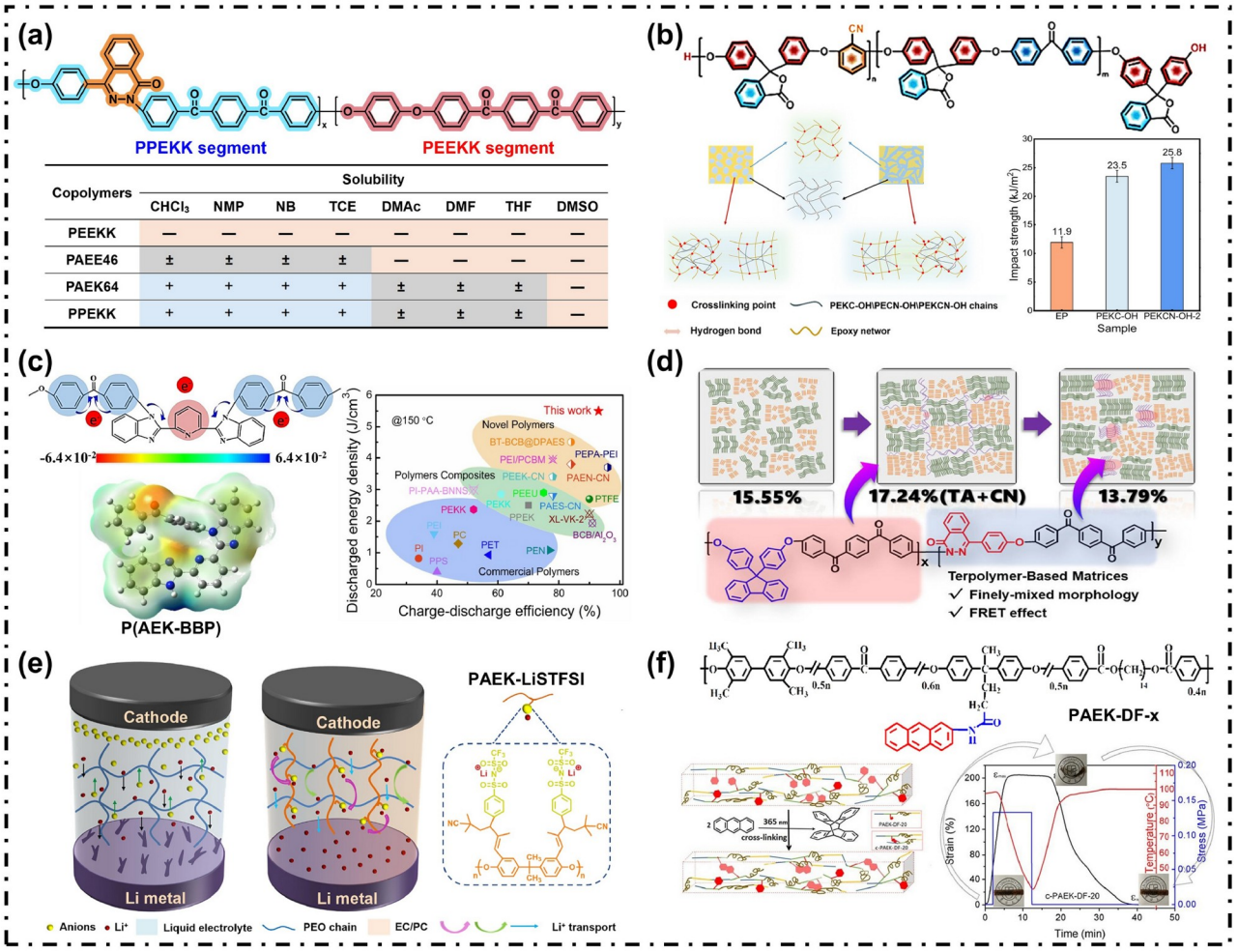


图 4　(网络版彩图)共聚与序列调控在聚芳醚酮结构设计中的作用机制. (a) 引入邻苯二嗪酮单元调控材料结晶度与溶解性[38]. (b) 含腈基反应型PAEK在环氧体系中的相结构演变及其对冲击性能的增强机制[39]. (c) 引入苯并咪唑-吡啶功能单体构建交联聚芳醚酮介电网络示意图[40]. (d) 三元共聚聚醚酮通过调控聚集行为与光物理特性实现光伏效率提升[41]. (e) 阴离子共聚聚芳醚酮构建高迁移数单离子凝胶电解质[42]. (f) 共聚聚芳醚酮力学增强与形状记忆性能的协同提升策略[43]

Figure 4　(Color online) Mechanistic roles of copolymerization and sequence regulation in the structural design of PAEKs. (a) Regulation of crystallinity and solubility via incorporation of phthalazinone units [38]. (b) Phase structure evolution of nitrile-functional reactive PAEK in epoxy matrices and the resulting improvement in impact toughness [39]. (c) Schematic illustration of crosslinked dielectric networks constructed by introducing benzimidazole-pyridine functional monomers [40]. (d) Ternary copolymerized PEK enabling enhanced photovoltaic efficiency through modulation of aggregation behavior and photophysical properties [41]. (e) Anion-copolymerized PAEK for high transference number single-ion gel electrolytes [42]. (f) Synergistic enhancement of mechanical properties and shape memory performance in copolymerized PAEK [43].

实其环状结构, 为环状PAEK的可控合成提供了早期路线示范. 同样, 工业级PAEK样品中天然存在的环状低聚体, 也从侧面说明环状拓扑在实际体系中的客观存在[49]. 更为重要的是, 环状分子前体在加工与成形领域展现出独特潜力, Morrison等[50]合成用于熔融开环聚合的PEKK环状低聚体(图5c), 通过优化伪高稀释条件与碳酸盐碱体系, 实现环状结构的可控构筑, 并提出利用低黏度环状前体在成形阶段实现充分浸润与充模, 随后通过原位开环聚合恢复高分子量结构. 环状拓扑不仅是理解高分子统计物理的重要模型, 也为高性能PAEK材料的加工与结构调控提供了具有潜力的工程路径.

在拓扑结构调控体系中, 交联聚芳醚酮代表了分子链运动约束的极限形式. 通过在主链或侧基引入可反应基团实现交联PAEK, 以网络化结构提升尺寸稳定性与耐化学性. 在PAEK体系中, 交联通常通过两种

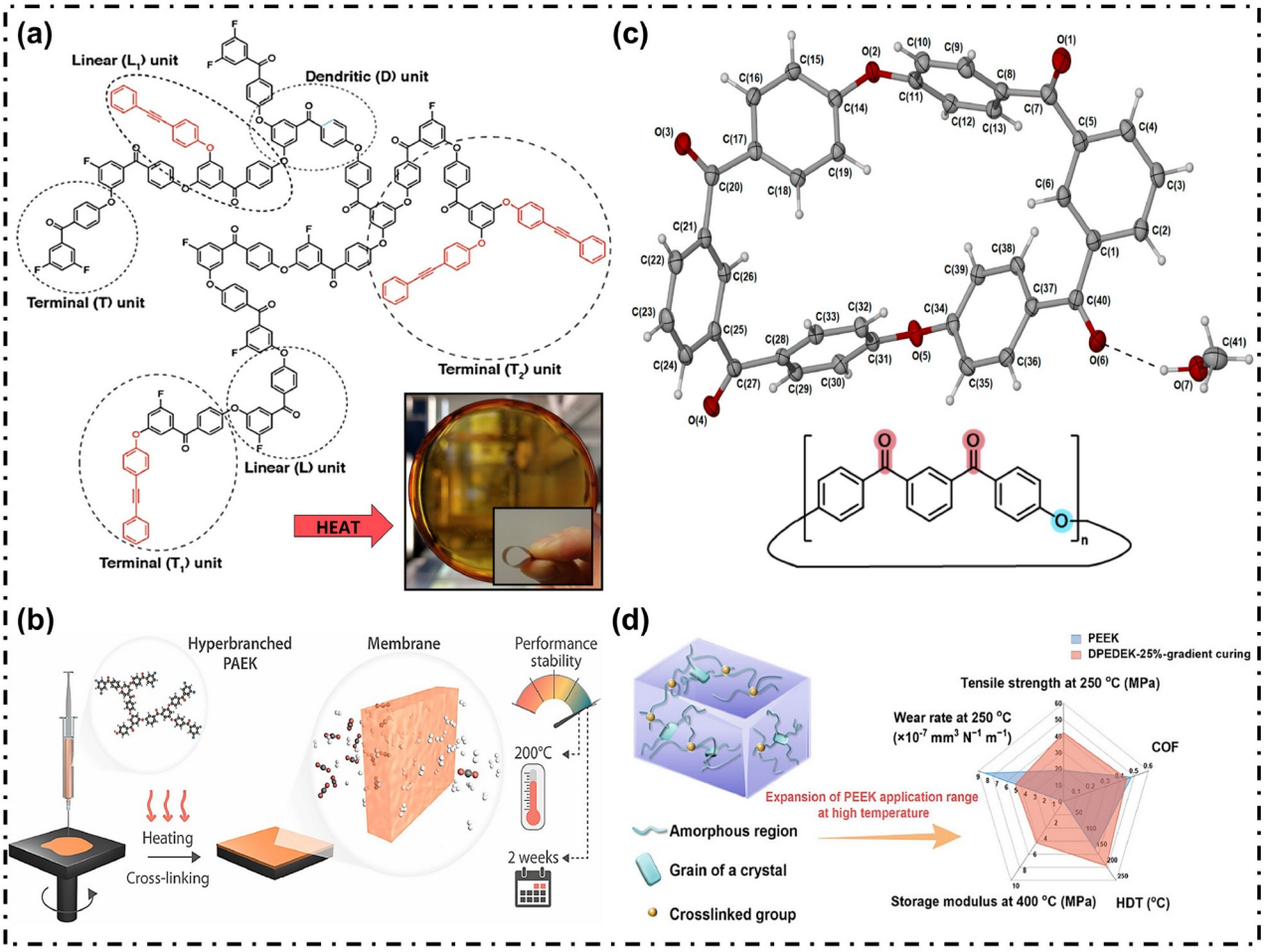


图 5 (网络版彩图)特殊拓扑结构聚芳醚酮的分子设计策略. (a) 线性/树枝状单元构筑的超支化聚芳醚酮及其热交联行为示意图[44]. (b) 末端含反应基团的超支化聚芳醚酮膜材料及其高温稳定性能[45]. (c) 聚醚酮酮大环低聚物结构示意图[50]. (d) 晶态DPEDEKs中交联-结晶协同机制实现高温力学性能提升[51]

Figure 5 (Color online) Molecular design strategies for PAEKs with unconventional topologies. (a) Hyperbranched PAEKs constructed from linear/dendritic units and their thermal crosslinking behavior [44]. (b) End-functionalized hyperbranched PAEK membranes exhibiting superior high-temperature stability [45]. (c) Schematic representation of PEKK macrocyclic oligomers [50]. (d) Synergistic crosslinking-crystallization mechanism in crystalline DPEDEKs for enhanced high-temperature mechanical performance [51].

路径实现: 一是主链或侧基引入双键、炔基等热反应型单元, 在热处理过程中发生交联. Zhang等[51]通过引入含双键侧基的可交联单元与刚性联苯结构, 构建出兼具高凝胶含量与高结晶度的可交联结晶型聚芳醚酮(DPEDEKs)体系(图5d), 可在不牺牲加工性的前提下实现高温服役性能提升. 二是利用端基反应实现网络化连接. 合理设计交联位点分布与反应活性, 可在保持主链芳香耐热骨架的前提下, 构建可控网络结构. 除热交联外, 光交联或可逆交联策略为交联PAEK引入新的功能维度. Tian等[52]提出蒽基光交联PAEK体系, 实现温和、原位的光致交联并将其用于提高有机二阶非线性光学材料的时间稳定性.

3 聚芳醚酮的聚集态调控及其性能演化

3.1 聚芳醚酮的聚集态类型与结构特征

在PAEK体系中, 宏观性能并非分子结构的直接映射, 分子结构决定聚集态结构的形成方式与结构特征, 而聚集态结构进一步影响材料宏观性能的具体表现. 因此, 有必要通过解析不同聚集态结构的形成与变化

规律，进而构建分子结构-聚集态结构-宏观性能之间的内在关联.

3.1.1　结晶型聚芳醚酮

以PEEK和PEKK为代表的结晶型PAEK，在熔融冷却或热处理过程中可以形成较为稳定的晶体结构. 以PEEK为例, 其晶体属于正交晶系, 分子链沿晶胞*c*轴方向有序排列，芳香环骨架在晶格中呈规整堆砌状态[53]. 晶体结构的形成不仅取决于重复单元的几何对称性，还受到链段规整性与分子间相互作用强度的共同影响. 分子结构越规整、构象匹配度越高，结晶驱动力越强, 成核与生长速率越快[54]. 相反, 当主链中引入间位结构或不对称单元时，链段空间匹配能力下降, 构象自由度增加, 结晶受到抑制, 材料可能表现出较低结晶度或近似无定形结构.

此外，晶体内部堆砌有序度与链段振动模式之间存在密切关联(图6a)，晶体中高度有序的层片结构能够有效限制链段的低频振动与构象重排行为[55]. 随着退火温度升高或结晶时间延长，晶区厚度增加、层片结构逐渐完善(图6b)，晶体尺寸与晶区取向度也随之发生改变[56]. 近年来，原位X射线衍射(X-ray diffraction，XRD)及同步辐射散射技术研究进一步表明，结晶型PAEK的聚集态变化不仅表现为结晶度变化，还伴随晶区取向、层片重组及局部结晶不均一性的形成[57]. 此外，加工过程中的外场作用能够改变局部微观剪切场与链段取向状态(图6c)，进而影响成核密度与晶区取向结构[58]. 例如，剪切流场下的原位衍射结果表明，外场可诱导PEEK形成沿流动方向取向的晶体结构，而增材制造过程中的同步辐射表征则进一步揭示了局部热历史差异对晶区完善程度和空间分布的影响[59]. 因此, 结晶型PAEK的聚集态结构具有显著的动力学可调控特征，其形貌变化过程受到分子结构因素与加工历史的协同影响.

3.1.2　非晶型聚芳醚酮

当主链结构不对称性较高、链段规整性受到显著扰动或引入体积较大的取代基时, PAEK体系的空间堆砌能力受到抑制, 难以形成稳定的晶体结构, 从而表现为以无定形结构为主的聚集态. 非晶态PAEK通常源于几何构型的不匹配. 例如, 间位芳香结构、扭曲非共面单元或体积庞大的侧基会破坏链段平面化与空间堆砌能力, 降低成核驱动力, 使体系在冷却过程中无法建立长程有序结构. 在无定形结构中, 链段以随机线团或局域有序堆积形式存在，缺乏规则层片或球晶形貌. 此时，自由体积则成为决定性能的关键参数. 其分布状态反映了链段间未被填充的空间特征. 自由体积分布受分子构型、侧基体积及链段刚性等因素影响，并与体系的玻璃化转变行为密切相关. 尽管缺乏晶区结构, 芳香主链所带来的构象刚性仍对链段运动施加显著约束，使体系在玻璃化转变温度附近呈现明显的动力学特征[60]. 近年来, 固体核磁共振在PAEK非晶区研究中的应用，使这类局域结构和链段动力学问题获得了更直接的实验支撑. 与衍射方法主要表征晶区和中长程有序信息不同，固体核磁更适于识别非晶区局域链段运动、离子簇环境以及多相体系中的分子分布状态[61,62]. 进一步而言，链段松弛行为在非晶PAEK中占据主导地位, 其α松弛与次级松弛行为体现了链段在不同时间尺度上的协同运动特征，导致非晶体系对温度和时间更为敏感. 此外, 在介质侵入或辐照环境下, 自由体积区域往往成为外界分子扩散与能量传递的主要路径，从而在微观层面影响体系的结构稳定性. 因此, 非晶型PAEK的聚集态结构以自由体积分布与链段松弛行为为核心特征，其形成与调控主要取决于主链几何构型与链段运动能力.

3.1.3　醚酮等效原理

在PAEK体系中, 醚键与酮羰基在一定条件下表现出部分“等效替代”现象，即在不显著改变晶体结构类型的前提下，通过适度调整醚/酮比例，可实现晶体学参数与结晶行为的连续调节[63]. 这一现象被概括为“醚酮等效原理”. 其提出为分子结构设计提供了重要指导，也为理解PAEK结晶机制提供了新的视角. “醚酮等效”并非指醚键与酮羰基在局部几何参数和构象性质上完全相同，而是指醚键与酮羰基连接芳香环后所对应的局部几何参数和空间构型特征处于相近范围, 因此在一定条件下不会引起分子链构型、芳香环空间排布及晶体堆砌关系的突变，并表现出晶胞参数与结晶行为的连续变化. David J. Blundell等从晶体学角度分析，醚键与酮羰基在晶体堆积中对分子链取向的影响具有一定相似性，当分子链的几何构型与构象匹配度未发生本质改变时，晶体结构可以在一定范围内允许官能团的替换. 在这种情况下, 通过等效替换, 可以

在保持晶体堆砌模式稳定的前提下，实现热转变温度与加工窗口的连续调控. 近年来, 随着X射线散射技术和局域表征手段的发展，人们对这一原理的认识已由基于晶胞参数与晶型特征的判断，进一步深化到晶体片层有序结构、非晶相受限构象状态以及加工诱导取向等更深入的聚集态结构表征层面[64,65]. 这表明, 所谓“等效”并非仅指官能团替换后晶型仍能保持稳定，更在于不同重复单元在结晶动力学、层级结构构筑及局域链段运动限制等方面是否能够表现出相近的演变规律. 然而, 醚酮等效并非普适规律. Wu等[66]进一步完善了“醚酮等效”的适用条件(图6d), 当主链中引入联苯结构或其他改变重复单元构象角度的刚性单元时，链段几何构型发生明显变化，芳香环间扭转角度与空间取向不再与原有体系匹配, 导致等效关系失效.

醚酮等效原理反映的是“几何构型优先于官能团类型”的结晶机制. 当重复单元的空间尺寸、构象延伸方向与链段平面化趋势保持一致时，晶体堆砌方式更依赖于整体几何匹配，而非局部官能团差异. 这一原理为分子结构优化提供了重要设计依据，也揭示了PAEK晶体结构形成的几何本质，为后续分子结构与聚集态协同调控提供了理论支撑.

总体来看, PAEK的聚集态调控并不是对结晶度这一参数的简单调节，而是涉及晶区结构、非晶区链段运动及其界面组织协同作用的整体优化过程. 其中, 晶区结构主要决定材料的耐热性、尺寸稳定性及环境服役可靠性，非晶区自由体积特征与链段松弛行为则对韧性、加工适应性及长期服役可靠性具有重要影响. 就实际应用而言, 结晶控制的核心并不在于单纯提高或降低结晶度，而在于根据具体服役需求协调晶区尺寸、层片完善程度以及晶区/非晶区构成关系，从而实现热学性能、力学性能与加工适应性之间的平衡. 由此可见, PAEK的高性能构筑不能简单归结为某一结构因素的优化，而应从分子结构对聚集态结构形成与调控规律的影响出发，建立结构设计与应用性能之间

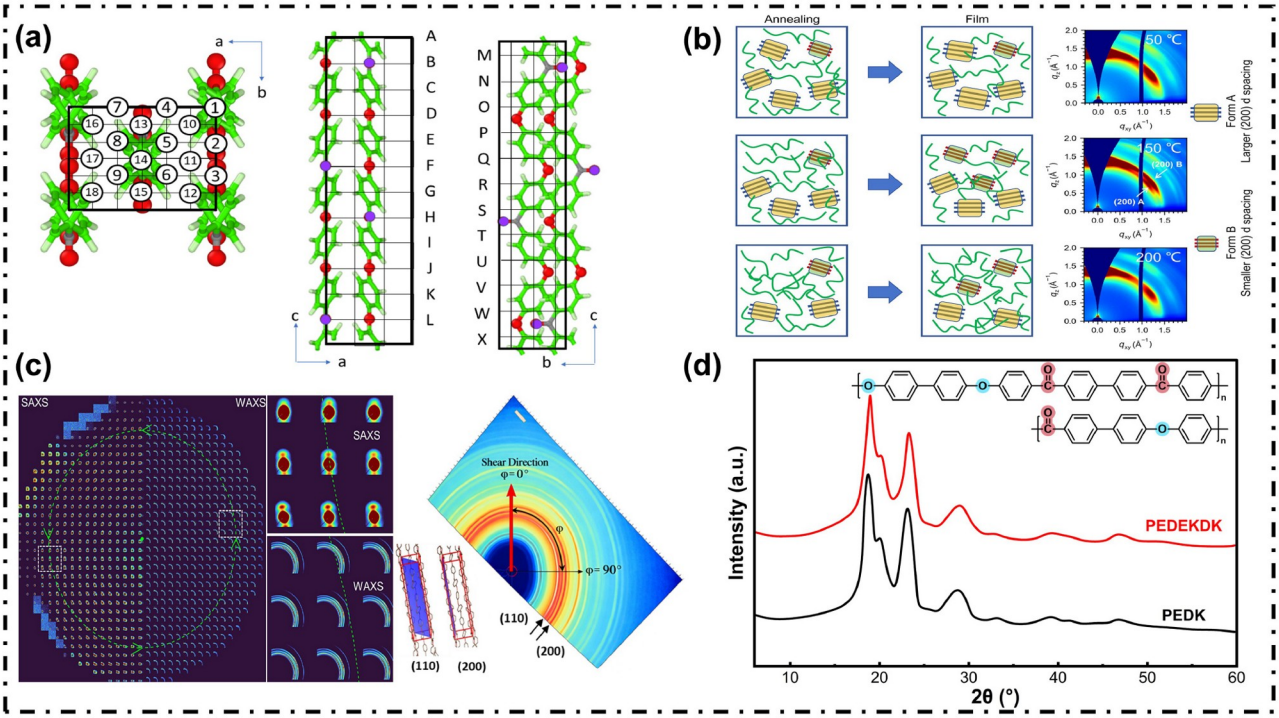


图 6 (网络版彩图)聚醚醚酮晶体结构及结晶行为调控. (a) 聚醚醚酮晶体结构模型与晶胞示意图[55]. (b) 不同退火温度下聚醚醚酮薄膜晶体结构调控[56]. (c) 不同剪切历史条件下聚醚醚酮及玻纤增强聚醚醚酮的流致结晶行为与取向结构演变[58]. (d) 不同链节构型聚芳醚酮的XRD对比[66]

Figure 6 (Color online) Crystalline structure and crystallization behavior of PEEK. (a) Schematic illustration of the crystal and unit cell models of PEEK [55]. (b) Evolution of crystalline structure in PEEK films under different annealing temperatures [56]. (c) Flow-induced crystallization and orientation evolution of neat and glass fiber-reinforced PEEK under different shear histories [58]. (d) XRD comparison of PAEK with different repeating unit configurations [66].

更为清晰的内在联系. 这也说明, 高性能PAEK材料的设计本质上是分子结构设计与聚集态结构调控协同作用的结果, 并为面向不同服役场景的定向开发提供了理论依据.

3.2　聚芳醚酮聚集态结构与性能的关系

PAEK的宏观性能是聚集态结构在多尺度上的协同结果. 不同聚集态组分通过各自的结构特征与分子运动模式, 共同决定材料的力学响应与环境稳定性. 在结晶型PAEK体系中, 晶区尺寸、厚度及取向程度是影响力学性能的核心结构变量. 晶区作为刚性承载单元, 其有序堆砌的芳香环结构提高了链段构象能垒, 增强了分子链在外载与热激活条件下的稳定性(图7a). 随着晶区完善程度提高, 层片连续性增强, 应力传递路径趋于规则, 材料表现出更高的弹性模量与更稳定的屈服行为[67]. 此外, 晶区对非晶相的物理约束作用能够抑制链段过度松弛, 从而延缓高温条件下的结构退化过程[68]. Zhang等[69]通过调控刚性联苯与酮羰基单元的比例, 同时引入柔性醚键调节链段规整性, 构建了可结晶的高性能聚芳醚砜酮体系(图7b), 实现了聚集态结构的优化. 此外, Nie等[70]通过结晶工程策略调控半结晶PEEK隔膜的晶区比例与分布状态(图7c), 揭示了晶区结构对电解液溶胀行为与高温电化学稳定性的调节机制.

相较之下, 非晶区在材料变形与能量耗散过程中发挥着协调与缓冲作用. 非晶相中自由体积分布及局域有序堆积状态决定链段在不同时间尺度上的松弛行为[71]. 适度的自由体积可为链段重排提供空间, 有利于应力重分布与能量耗散, 从而提升韧性. 但自由体积过高时, 链段约束减弱, 则可能导致高温模量下降与物理老化加剧[72]. Wang等[73]设计三种不同侧基结构的无定形PAEK (图7d), 发现局部芳香环密集堆砌结构通过π电子离域耗散辐照能量, 即使在无定形体系中, 局域有序堆积同样能够增强辐照稳定性. 通过引入体积庞大的侧基破坏紧密堆积结构(图7e), 可调节自由体积分布, 实现介电响应与热稳定性的协同调控[74]. 此外, Liu等[75]通过引入源自4,4′-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)的结构片段(图7f), 增强了链段运动受限程度和极性相互作用, 从而提高了材料的T_g及高温储能模量保持率.

高性能PAEK的性能源于晶区与非晶区在不同尺度上的结构分工与协同. 晶区构建刚性承载框架并调控高温稳定性, 非晶区主导链段松弛与能量耗散过程, 两者通过界面连续性与自由体积分布形成相互制约的结构关系. 只有在分子结构、聚集态结构与加工方式之间建立系统关联, 才能实现强度、韧性与环境可靠性的统一.

4　聚芳醚酮结构-功能一体化设计

PAEK以其稳定的芳香主链骨架和优异的耐热力学性能, 长期以来被视为典型的高性能结构材料. 然而, 随着电子信息、先进能源与极端环境器件的发展, 材料需求已从单一承载功能转向“结构-功能一体化”方向. 近年来研究者逐渐通过分子结构调控与复合化策略赋予PAEK功能.

4.1　基于化学结构设计的功能调控

分子结构功能化是实现性能拓展的最直接路径, 其核心在于通过化学组成和结构单元的定向调节, 改变材料的极性分布、分子间相互作用及聚集态结构特征, 从而赋予其特定的功能响应. 现有研究主要通过主链或侧基引入含氟基团、磺酸基团或杂原子单元, 实现分子尺度的功能调控.

4.1.1　含氟聚芳醚酮

在PAEK主链或侧链中引入含氟基团, 是实现低介电常数和低介电损耗的有效途径. 含氟基团的体积效应与低极化率可协同抑制偶极取向, 是高温条件下保持低介电损耗的关键机制[76]. 通过调控含氟结构单元比例(图8a), 可在不显著降低耐热性的前提下同步优化介电与热性能[77]. 在复合体系中, 含氟结构还能显著改变材料表面能与润湿行为. 较低的表面能有助于抑制界面极化与电荷积聚现象, 从而提高电场分布均匀性与击穿强度. 同时含氟基团可减弱界面极性差异, 降低界面电荷陷阱密度, 提升介电稳定性[78]. Zhang等[79]构筑了含氟端基聚芳醚酮改性体系(图8b), 通过低极化基团与反应型端基的协同作用, 实现网络结构致密化与介电响应调控, 同时提高界面相容性与力学性能.

4.1.2　磺化聚芳醚酮

磺化改性使PAEK从高稳定结构材料转变为具有

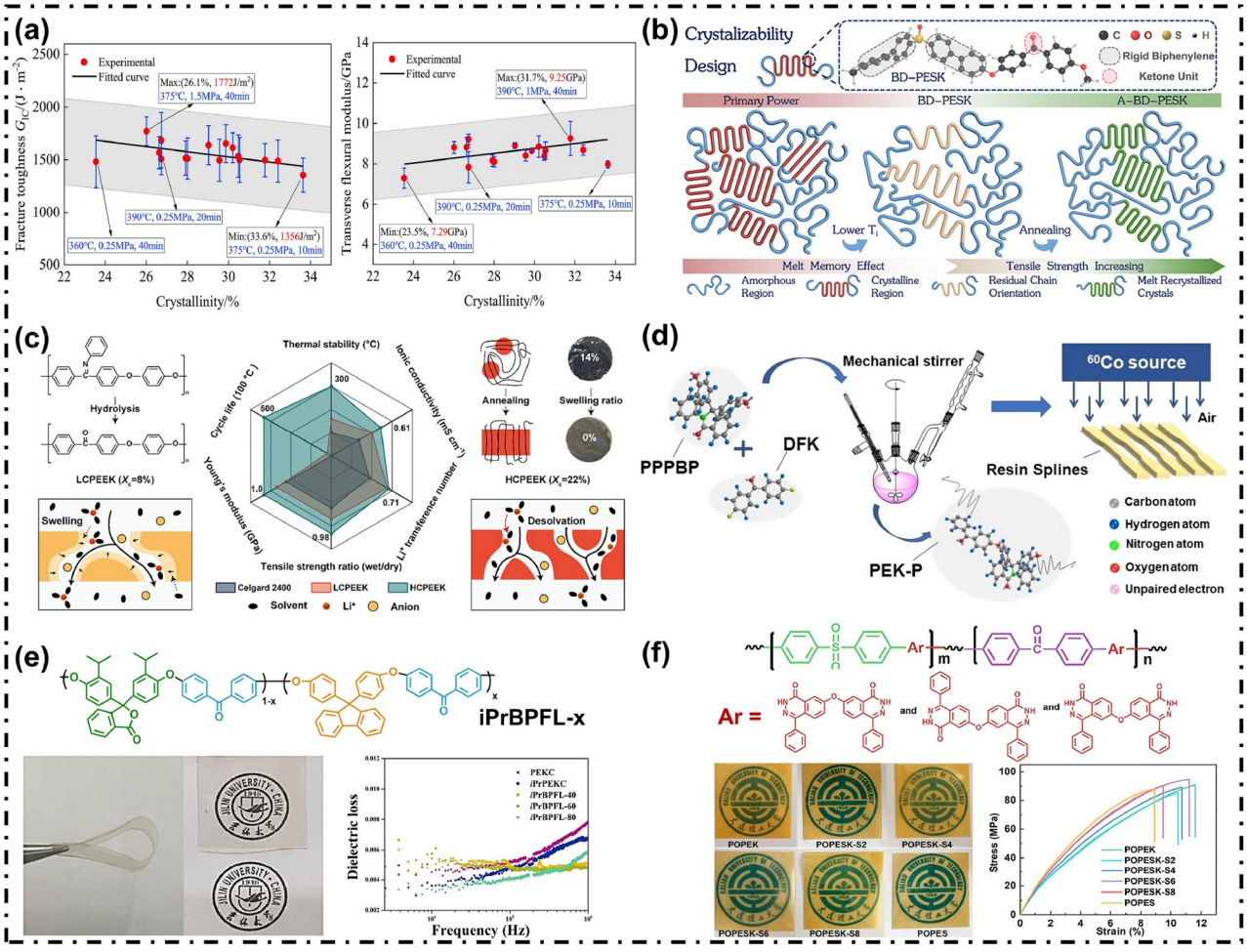


图 7 (网络版彩图)聚集态结构对聚芳醚酮宏观性能的影响机制. (a) 高温及复杂环境下聚芳醚酮聚集态结构调控及其对热稳定性和力学保持率的影响[67]. (b) 含腈基反应型聚醚醚酮在环氧体系中的相结构演变与冲击增强机制[69]. (c) 结晶度提升对聚醚醚酮隔膜溶胀行为与高温电化学稳定性的调控[70]. (d) 不同侧基无定形聚芳醚酮在γ射线辐照下的结构变化示意[73]. (e) 侧基调控链段堆砌密度与自由体积对介电与热稳定性能的影响[74]. (f) 引入源自ODPA的结构片段的PAESK分子设计及其高T_g与高温力学稳定性[75]

Figure 7 (Color online) Impact of aggregated structures on the macroscopic properties of PAEKs. (a) Evolution of aggregated structures under high-temperature and harsh environments and their influence on thermal stability and mechanical retention [67]. (b) Phase evolution and impact toughening mechanism of nitrile-functional reactive PAEK in epoxy systems [69]. (c) Regulation of swelling behavior and high-temperature electrochemical stability of PEEK separators through enhanced crystallinity [70]. (d) Structural evolution of amorphous PAEKs with different side groups under γ-ray irradiation [73]. (e) Side-group-regulated chain packing density and free volume affecting dielectric and thermal stability [74]. (f) Molecular design of PAESK based on structural segments derived from 4,4′-oxydiphthalic anhydride (ODPA), highlighting its high T_g and high-temperature mechanical stability [75].

离子传导功能的材料，其功能本质源于磺酸基团诱导形成的亲疏水微相分离结构，磺化度提高还可增强质子电导，但同时易导致溶胀率提高，并引起力学强度下降[80]. 为实现这一平衡，Li[81]通过调控磺酸基密度与主链刚性(图8c)，实现离子在碱性环境中的高效传输与结构稳定平衡，展示了磺化PAEK在电化学能源转换领域的结构优势与规模化潜力. 侧链磺化策略则通过增加柔性间隔单元改善相分离形貌，使离子通道更加连续而不过度削弱骨架强度，引入局部交联或构建氢键网络，还可在保持传导性能的同时抑制溶胀与氧化降解[82]. 此外，磺化结构在生物医用领域同样展现出重要潜力. 磺酸基团的引入不仅改变材料内部微相结构，也显著调节材料表面极性、电荷密度与亲水性(图8d)，为骨整合提供有利环境[83].

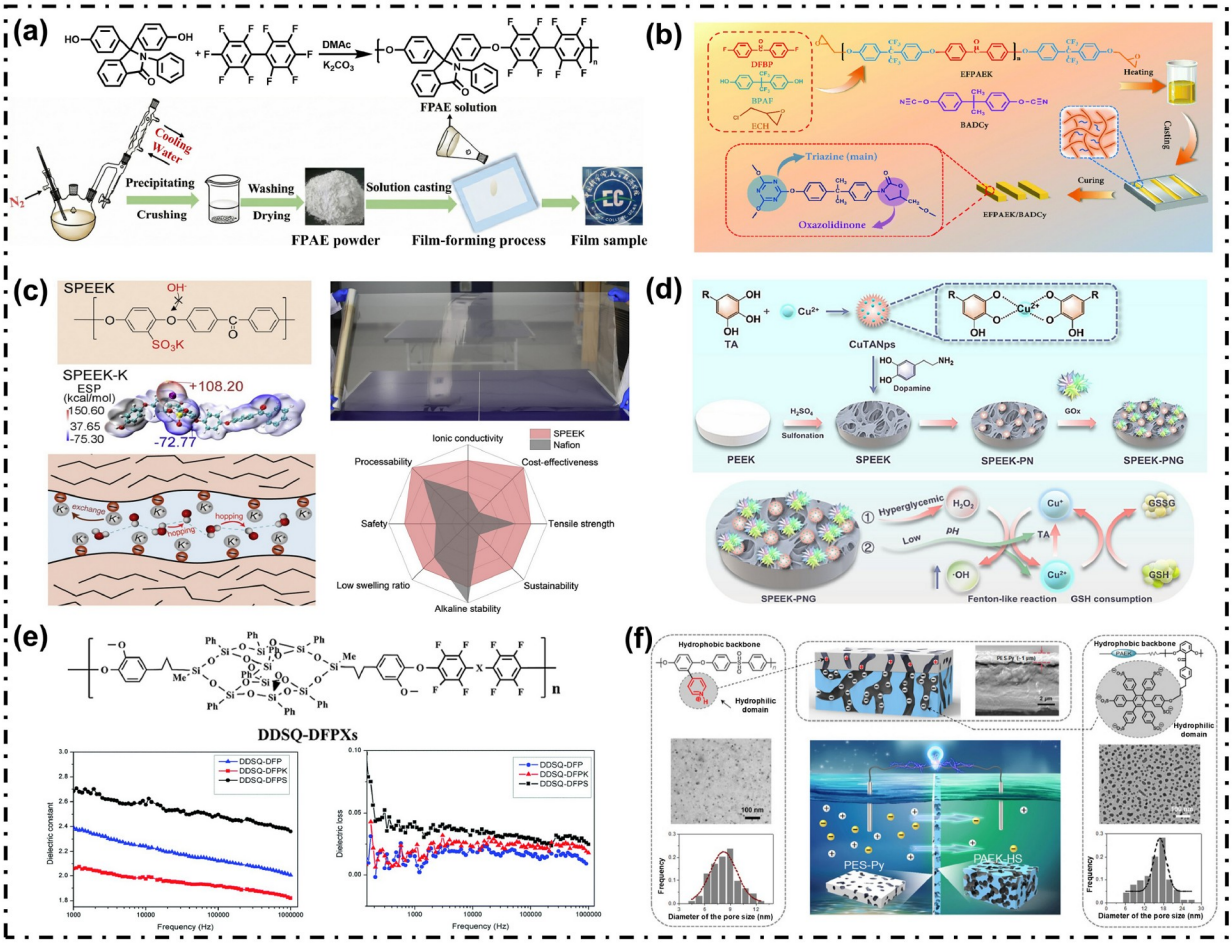


图 8　(网络版彩图)功能化结构设计赋予聚芳醚酮多领域应用性能. (a) 含氟结构聚芳醚酮的分子设计示意[77]. (b) 含氟端基聚芳醚酮网络结构实现介电与力学性能协同优化[79]. (c) 高稳定性磺化聚醚醚酮离子传导膜的结构优势及规模化应用潜力[81]. (d) 响应型磺化聚芳醚酮植入材料抗菌与成骨协同机制[83]. (e) 含POSS硅氧笼结构聚芳醚酮的介电性能提升机制[84]. (f) 带电PAEK Janus多孔膜的离子整流与能量转换机制[85]

Figure 8　(Color online) Functional structural design enabling diversified applications of PAEK. (a) Molecular design of fluorinated PAEKs [77]. (b) Synergistic optimization of dielectric and mechanical properties via fluorinated end-group crosslinked PAEK networks [79]. (c) Structural advantages and scalability potential of highly stable sulfonated PEEK ion-conducting membranes [81]. (d) Synergistic antibacterial and osteogenic mechanisms of responsive sulfonated PEEK implants [83]. (e) Dielectric enhancement mechanism of PAEKs incorporating POSS silsesquioxane cages [84]. (f) Ion rectification and energy conversion mechanism in charged PAEK-based Janus porous membranes [85].

4.1.3　含其他杂原子聚芳醚酮

除含氟与磺化改性外, 在PAEK主链或侧基中引入氮、硅、磷等杂原子，是实现介电、阻燃及界面功能的重要策略. 含氮或含磷结构单元通常具有较高偶极矩或孤对电子，可在聚集态中形成局域电荷密度富集区域，从而提升材料在高温强电场下的介电响应稳定性. 硅氧笼等含硅结构的引入，则在分子尺度与纳米尺度上发挥协同作用. Mu等[84]通过在全氟芳香聚芳醚酮主链引入POSS (笼型聚倍半硅氧烷)硅氧笼结构(图8e)，同时提升热稳定性与疏水性，降低吸水率，并持续保持超低介电性能. 在能源转换与电化学体系中，带电杂原子基团还可构建选择性离子传输界面(图8f)，实现离子整流或高盐环境下的稳定传导[85]. 此外，通过氢键、酸碱或配位作用增强与无机填料或离子物种的相互作用, 从而放大界面电荷陷阱或相分离效应, 最终体现为介电损耗降低或传导选择性提升[86].

4.2　基于复合改性的功能调控

除分子结构功能化外，复合改性同样是实现聚芳

醚酮结构-功能一体化的重要路径. 通过引入聚合物、无机填料以及纤维增强相结构, 可在保持PAEK性能优势的同时, 实现力学、介电、传导及环境稳定性等性能的定向增强.

4.2.1 聚芳醚酮合金化改性

聚芳醚酮合金体系通过构建聚合物-聚合物多相结构, 实现不同聚合物性能特征的协同整合. 与分子结构功能化不同, 合金化调控主要作用于聚集态结构尺度, 其关键在于组分间热力学相容性匹配、相态结构及界面链段运动行为的调节[87]. 因此, 合金组分的选择不仅需要考虑第二组分的本征性能, 更应关注其与PAEK在链刚性、极性特征及热转变行为等方面的匹配关系, 以保证体系能够形成相对稳定且可调控的相态结构. 目前, 与PAEK相容性较好的聚合物包括聚醚砜(PES)、聚苯并咪唑(PBI)、聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)等高T_g工程塑料[88,89]. 这类聚合物通常兼具较高热稳定性和较强链段刚性, 与PAEK形成合金体系后, 既有助于保持材料整体的耐热性能, 也可通过调节结晶行为和非晶区链段运动, 为性能优化提供结构基础.

在此基础上, 聚合物合金性能提升不再表现为各组分本征性能的简单线性叠加, 而主要取决于相态结构变化所引起的链段松弛行为重构. 在PAEK基体中引入无定形或高T_g聚合物后, 体系结晶动力学过程受到抑制, 晶区完善程度下降, 从而在一定程度上改善韧性并拓宽加工窗口. 与此同时, 第二组分的引入还会改变非晶区自由体积分布及链段松弛时间尺度, 使材料在外场作用下形成更为多样的能量耗散路径. 由此可见, 相态结构调控所诱导的链段松弛重构, 是聚芳醚酮合金体系实现刚性、韧性与加工性协同优化的重要内在机制.

在聚合物合金体系中, 界面结构是影响相态稳定性与力学响应行为的关键因素之一. 由于两相均为高分子链段, 界面并非清晰分割的几何边界, 而是链段相互扩散、分子缠结及分子间相互作用共同形成的过渡区域. 界面厚度与分子互穿程度直接决定载荷传递连续性及应力集中程度. Sue等[90]在PEEK/PBI体系中发现, 氢键增强可能在湿热环境下改变界面相互作用方式(图9a), 进而影响长期力学稳定性. 此外, 在界面区域引入与PAEK相容性更高的聚合物过渡层(图9b), 有助于改善界面润湿状态与链段连续性, 若进一步结合表面结构调控技术, 则可实现界面区域的精细构筑[91].

从热力学角度来看, 聚合物合金体系的相结构形态与界面稳定性本质上受混合自由能控制, 焓项反映组分间有效相互作用的强弱, 熵项则与链构象自由度、拓扑约束及结构可重排性密切相关. 因此, 第二组分的选择不仅影响体系的相容性水平, 也决定了相结构尺度、界面区域特征及其稳定性.通过选择具有可调内聚能与构象特征的第二聚合物, 可在焓-熵贡献之间实现平衡, 从而调控相结构尺度与界面区域稳定性. Qian等[92]通过引入具有可调内聚能与构象特征的聚合物型第二组分, 在保持体系耐热性的同时改善了韧性与加工性, 从而实现多目标性能的协同优化.

综上, 聚芳醚酮合金体系的调控实质上涉及多相结构中相容性、界面结构与链段运动行为的协同控制. 其相结构特征由混合热力学与界面链段互扩散过程共同塑造, 而材料性能与功能表现则进一步取决于相态结构特征及链段松弛行为的综合作用.

4.2.2 聚芳醚酮填料复合改性

与聚芳醚酮合金体系主要通过相态调控实现性能优化不同, 填料复合策略通过在PAEK基体中引入高模量或高功能性的第二相组分, 在微观与纳米尺度构建多相协同结构, 从而提升材料的力学强度、耐磨性、导电导热或生物性能[93].

传统无机填料(如碳黑、石墨、二氧化硅和碳酸钙等)具有高热稳定性、高模量及良好的化学稳定性, 在PAEK基体中形成纳米尺度分散相结构, 便可将无机物的刚性、尺寸稳定性及光、电功能特性与PAEK的韧性、可加工性和热性能相结合, 构建性能互补的复合体系. Yang等[94]通过填充磷酸钙生物陶瓷、酸性磺化和模拟体液处理, 制备出生物活性矿化PEEK椎间融合器(图9c), 克服了传统PEEK的生物惰性, 满足了PAEK在医用领域的需求.

纤维增强PAEK复合材料是高性能结构应用中最成熟的体系[95]. 碳纤维、玻璃纤维和玄武岩纤维等作为高模量连续相, 可构建贯穿体系的承载路径, 大幅提升拉伸模量与强度. 根据纤维的长度和状态分为短纤维、长纤维和连续纤维增强体系. 然而, 纤维增强体系的性能提升不仅取决于纤维本征模量, 更受界面

应力传递效率控制. 界面结合不足易导致层间剥离与纤维拔出, 限制强度与韧性提升[96,97], 因此, 界面调控成为连续纤维复合体系的关键. 通过设计分子量可控且结晶行为匹配的PAEK上浆剂(图9d), 可改善基体润湿性与分子缠结状态, 增强界面剪切强度并提升层间稳定性, 从而实现连续承载结构与界面稳定性的协同优化[98,99].

近年来, 碳纳米管(CNT)、石墨烯(GNP)及碳氮化物(MXene)等纳米材料被广泛引入PAEK体系[100,101], 利用纳米碳材料优异的电学、热性能赋予PAEK导电、导热等特殊功能. 与纤维增强不同, 纳米填料的作用更依赖于界面相互作用与网络连通性. Wang等[102]通过构建柔性过渡层与双重界面结构, 在增强相与基体之间形成渐变应力传递路径(图9e), 显著提高层间剪切强度与抗疲劳性能. 这一多尺度构型设计思路, 使结构强化与功能响应得以兼顾.

总体而言, 填料复合体系通过不同尺度增强相的引入, 实现了从局部刚性约束、连续承载路径构建到界面梯度调控与功能网络形成的多层级结构设计.

传统无机填料主要构建离散增强区, 实现局部应

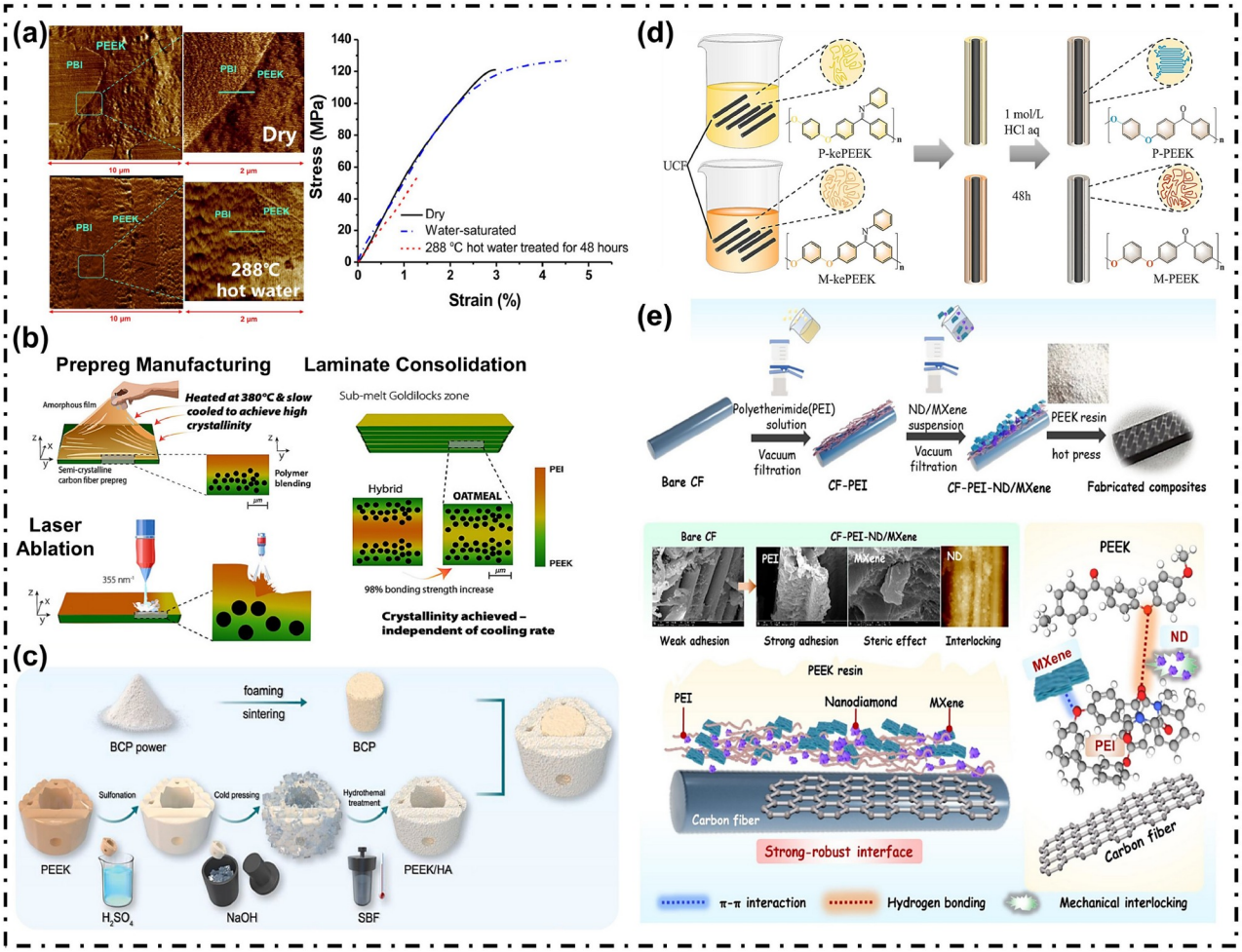


图 9　(网络版彩图)聚芳醚酮复合与界面工程设计. (a) PEEK/PBI体系在湿热环境中的性能衰退机制[90]. (b) 航空级热塑性复合材料高通量加工技术示意图[91]. (c) 生物活性矿化聚醚醚酮椎间融合器制备流程[94]. (d) 可控分子量与结晶行为的上浆剂聚合物设计策略[98]. (e) 刚柔协同强韧界面结构在碳织物/PAEK复合材料中的构筑及其深海服役性能[102]

Figure 9　(Color online) PAEK-based composites and integrated structural-functional applications. (a) Performance degradation mechanism of PEEK/PBI systems under hygrothermal conditions [90]. (b) Schematic illustration of high-throughput processing technologies for aerospace-grade thermoplastic composites [91]. (c) Fabrication process of bioactive mineralized PEEK interbody fusion cages [94]. (d) Design strategy of sizing polymers with controlled molecular weight and crystallization behavior [98]. (e) Construction of rigid-flexible synergistic toughened interfaces in carbon fabric/PAEK composites and their performance in deep-sea environments [102].

力调控; 纤维增强体系依赖连续承载网络提升结构强度; 而纳米填料则通过界面梯度化与多尺度相互作用, 实现结构强化与功能响应的耦合[103,104]. 因此, 填料增强体系的关键不在于填料含量的简单提高, 而在于增强相与基体之间有效传递网络的构建与界面结构的精细调控[105,106]. 通过组分配置与结构设计的协同, 可在力学性能、导电导热性能以及环境稳定性之间实现综合提升, 进一步拓展PAEK在航空航天、能源化工及电子信息等领域的应用潜力.

综上, PAEK材料的高性能化来源于分子结构设计与聚集态结构调控的共同作用. 其中, 主链化学结构决定了链段刚性、极性分布及构象特征, 进而影响结晶行为、非晶区松弛及多相界面组织. 聚集态结构的变化则进一步将这些分子层面的差异转化为热稳定性、力学强度及功能响应等宏观性能表现(图10). 因此, 从分子设计到性能优化的关键, 在于建立结构单元组成、聚集态结构特征与材料应用需求之间的内在联系. 下文将结合典型应用领域, 进一步讨论其性能优势及功能实现的具体体现.

5 聚芳醚酮的应用进展

在具体应用过程中, 不同服役环境对材料的核心性能要求存在明显差异, 不仅涉及耐热性、力学稳定性、介电行为、耐介质性以及生物活性等传统性能指标, 也日益体现为轻量化、高比强度、耐疲劳、耐磨

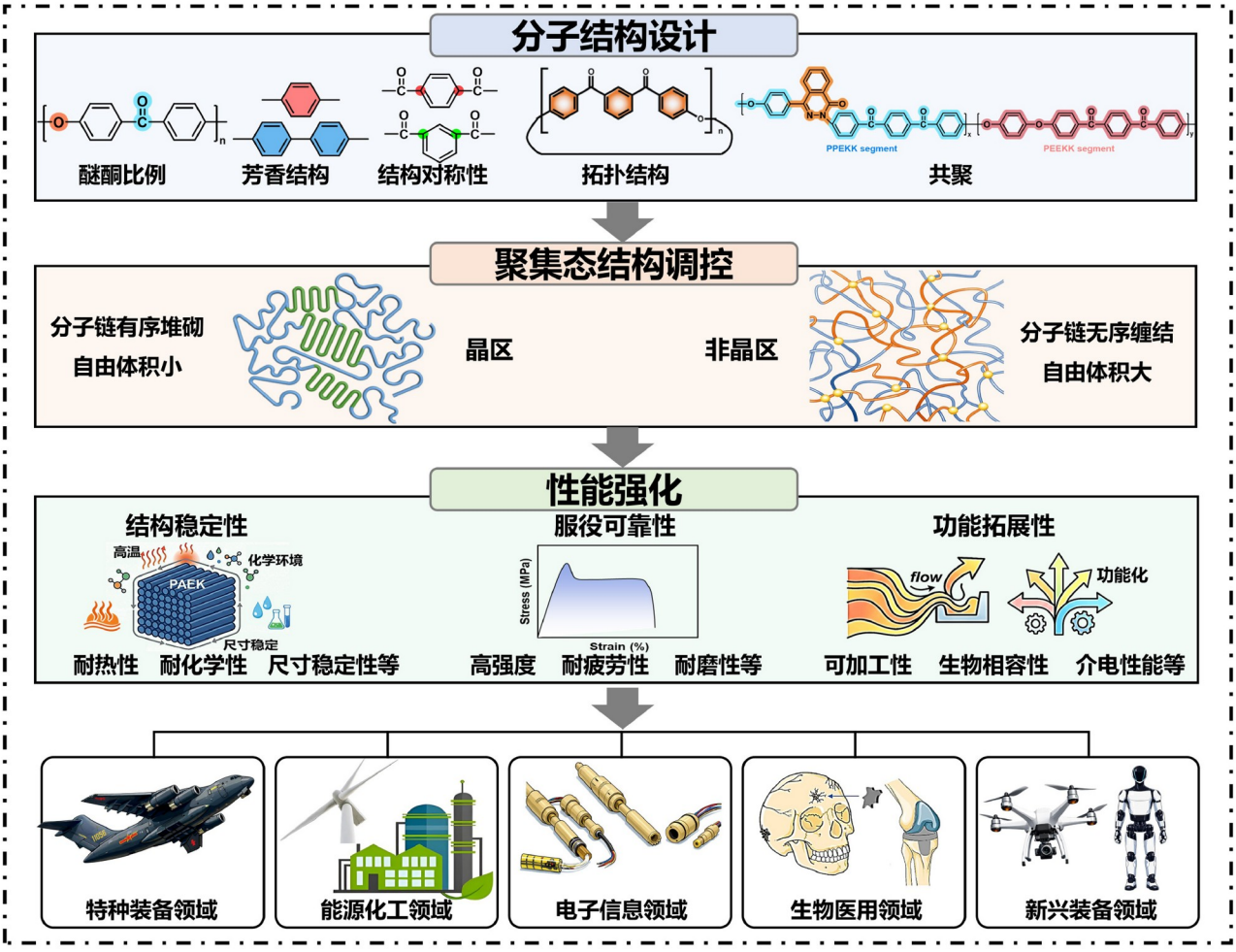


图 10 (网络版彩图)聚芳醚酮材料分子结构设计-聚集态结构调控-性能强化-应用实现关系示意图

Figure 10 (Color online) Schematic illustration of the relationship among molecular structure design, condensed-state structure regulation, performance enhancement, and application realization in PAEK materials.

损以及复杂构件一体化制造等多性能协同需求. 因此, 针对这些差异化需求, 下文将分别从特种装备、能源化工、电子信息、生物医用及新兴高端装备等领域出发, 对PAEK材料的应用基础及相关研究进展进行讨论, 以进一步揭示材料结构设计、性能调控与应用实现之间的内在联系.

5.1　特种装备领域

在特种装备领域, PAEK的应用需求主要源于高温、冲击载荷及复杂环境耦合作用下的长期可靠性要求, 目前已从单一航空航天场景拓展到海、陆、空等多平台的关键材料与功能构件[107]. 为满足上述性能需求, 核心在于PAEK主链刚性所赋予的耐热与承载能力, 以及较稳定聚集态结构和复合界面所提供的载荷传递能力. 国外相关政策与产业规划已将PAEK列入先进高性能聚合物及关键结构材料发展方向, 持续强化其在航空航天与特种装备中的关键地位. 公开报道显示, 高性能聚芳醚酮热塑性复材已在部分国际先进机型结构件与连接构件中得到应用示范[108~110]. Song等[111]构建了增强型聚芳醚酮基复合体系(图11a), 实现了力学性能与热稳定性的协同提升, 显著提高复合材料的层间剪切强度与疲劳耐久性, 满足航空航天场景下对材料提出轻量化、高比强度、耐介质与耐疲劳等性能的综合要求. 近年来, 随着多功能航空需求的提升, PAEK基复合材料在结构与功能集成方面亦展现潜力. 通过分层结构设计或表面改性(图11b), 可实现红外调控或电磁屏蔽功能, 同时保持力学承载能力[112]. 与此同时, 在海洋装备环境中, PAEK的耐盐雾与耐腐蚀、低吸水与尺寸稳定性使其适用于泵阀密封、轴承衬套、耐磨耐蚀内衬及电绝缘部件等[113~115]. 而在陆用高端装备领域, 则更强调冲击载荷与磨损工况下的耐久稳定性. 因此PAEK常被用于耐磨减重零部件、传动部件以及耐热绝缘构件[116,117]. 总体而言, 特种装备应用的核心并非单一性能指标, 而是在极端服役条件下实现力学性能、环境稳定性与功能响应之间的平衡. 这一需求也推动了PAEK体系在复合化组分设计与结构构型优化方面的持续发展.

5.2　能源化工领域

在能源与化工装备领域, 材料长期暴露于强酸、强碱、有机溶剂及高温流体环境中, 除力学强度外, 更注重耐腐蚀性、尺寸稳定性及传质选择性[118,119]. 因此, 该领域对PAEK的应用要求一方面体现为主链化学结构所决定的介质稳定性, 另一方面则体现为聚集态结构与界面微环境对传输和摩擦行为的调控能力. 在膜分离应用中, 通过非溶剂诱导相分离或结晶工程构筑可调孔结构, 可在保证机械稳定性的同时实现高通量与选择性分离. Cheng等[120]在PEEK纳米纤维中构筑共价有机框架(COF)纳米阵列(图11c), 实现异质晶体互穿结构与机械互锁结构的协同形成, 显著提升纳米纤维膜的拉伸强度与极端环境稳定性, 同时增强乳液分离通量与抗污染能力. 在该过程中, 结晶/非晶区域分布、纤维网络构型及界面互锁结构协同决定了膜孔结构的稳定性及传输路径特征, 表明聚集态调控是实现分离性能优化的重要结构基础. 在储能与电化学领域[121], Song等[122]在磺化聚芳醚酮膜中通过构筑连续亚纳米离子通道(图11d), 实现了高电导率与化学稳定性的兼顾, 在液流电池中表现出优异的长期稳定性. 在摩擦与密封应用中, PAEK及其复合材料通过转移膜稳定化与界面缺陷抑制, 可在低润滑甚至无润滑条件下保持可观的耐磨寿命[123~125].

5.3　电子信息领域

在电子电气与信息器件领域, 材料不仅需要具备优异的力学与热稳定性, 更需在高频、高温及强电场条件下保持稳定的介电响应与电荷传输行为[126~129]. Zhang等[130]通过引入可交联结构, 限制高温下的分子松弛行为, 可在保持可加工性的同时显著拓宽介电工作窗口. 在复合介电体系中[131], Zhang等[132]设计聚芳醚酮基介电复合材料(图11e), 通过构建有效电荷陷阱与界面调控结构, 实现在150 °C与高电场条件下的高能量密度与高放电效率. 因此, 电子信息领域中PAEK性能的提升, 已由单纯依赖耐热骨架转向分子极性调控、聚集态结构调控与界面电荷工程协同作用下的综合优化. 除实验设计外, 机器学习辅助材料基因组方法也开始用于高耐热介电聚合物的按需设计. 相关研究表明, 通过建立聚合物结构描述符与介电性能、热稳定性之间的关联模型, 可实现候选树脂的快速筛选和目标性能预测, 为高温高场条件下电子功能聚合物的结构优化提供了新的研究范式[133]. 目前电子信息应用推动PAEK从耐热绝缘材料向高温高场稳定介电材料

转型，其核心在于分子极性调控、聚集态结构调控与界面电荷工程的协同设计.

5.4 生物医用领域

在生物医用领域，PAEK因其弹性模量接近皮质骨、良好的生物相容性和X射线透过性而被广泛用于骨科植入材料[134,135]. 然而，其生物惰性限制了骨整合能力, 因此, 研究人员通常通过构筑生物活性界面或引入功能填料，为个性化植入体和长期服役应用提供可能. 进一步的研究表明，通过微/纳尺度形貌调控、生物活性组分引入以及界面反应位点构筑[136]，可显著提升细胞黏附与成骨相关信号表达，从而改善植入体的骨整合效果[137]. Zhang等[138]基于碳纤维增强聚芳醚酮复合材料(CF/PEEK)构建智能超分子表面改性体系(图11f)，实现了免疫调控、成骨诱导与局部药物释放的多重内源响应，从而显著促进了骨缺损修复. 由此可

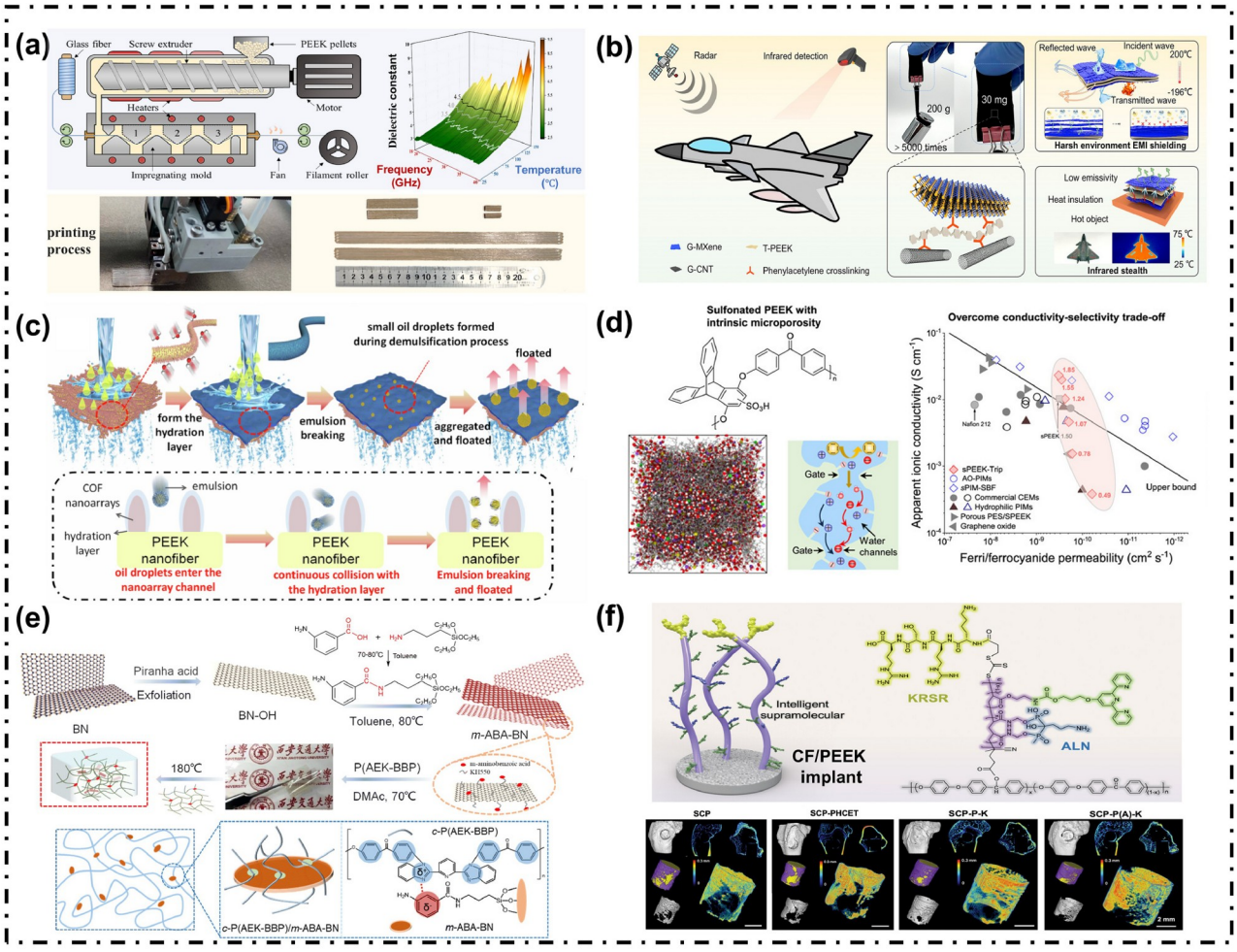


图 11 (网络版彩图)聚芳醚酮先进结构与功能应用. (a) 连续玻璃纤维增强聚醚醚酮构件的成型工艺与性能测试[111]. (b) 聚醚醚酮分层结构复合材料的自适应主动/被动红外伪装性能[112]. (c) 聚醚醚酮纳米纤维膜的高效分离与抗污染机制[120]. (d) 含triptycene结构内在微孔sPEEK膜在液流电池中的双离子传输机制[122]. (e) 聚芳醚酮高温介电复合材料及其高能量密度储能性能[132]. (f) 智能超分子改性CF/PEEK植入材料的制备及其在骨质疏松骨缺损修复中的应用[138]

Figure 11 (Color online) Advanced structural designs and functional applications of PAEKs. (a) Processing and performance evaluation of continuous glass fiber-reinforced PEEK components [111]. (b) Adaptive active/passive infrared camouflage performance of layered PEEK composites [112]. (c) High-efficiency separation and antifouling mechanisms of PEEK nanofibrous membranes [120]. (d) Dual-ion transport mechanism of intrinsically microporous sulfonated PEEK (sPEEK) containing triptycene units for redox flow batteries [122]. (e) High-temperature dielectric PAEK composites with high energy density storage capability [132]. (f) Fabrication of supramolecularly modified CF/PEEK implants and their therapeutic efficacy in osteoporotic bone defect repair [138].

见, PAEK在生物医用领域的应用已不再局限于惰性替代, 而是逐步向界面功能化和多重生物响应协同调控的功能植入体系发展. 因此, 随着结构设计与生物界面工程研究的不断深化, 聚芳醚酮有望在高端骨科植入与功能化医用器件领域实现进一步发展.

5.5 新兴高端装备领域

随着低空经济和人形机器人等新兴高端装备的快速发展, 对高性能聚合物材料的应用需求已由传统的耐热、耐介质和结构承载, 进一步拓展至轻量化、高比强度、耐疲劳、耐磨损以及复杂构件一体化制造等多性能协同优化. 在低空经济领域, 以电动垂直起降飞行器(eVTOL)和无人机(UAV)为代表的新型低空飞行平台, 对材料轻质高强、抗冲击、耐环境和快速制造能力提出了更高要求. 现有研究表明, 先进飞行器结构对高性能复合材料的依赖持续增强, 而聚芳醚酮热塑性复合材料在复杂构件成形与连接构件制备方面具有较好的工艺适应性, 因而在低空飞行器结构件和连接部件中展现出良好的应用潜力[139]. 同时, 热塑性复合材料较好的损伤容限和可重复加工特征, 也使其在高频次运行与快速维护条件下具有一定优势, 为低空飞行装备的材料选择提供了新的思路[140]. 在人形机器人领域, 材料性能需求则更多集中于轻量化、高强、低摩擦、低回差及长期循环服役稳定性等方面, 尤其是在关节传动、支承和减速系统中, 耐磨聚合物部件的性能直接影响运动精度与服役寿命. 相关研究已对PEEK衬套在机器人关节中的疲劳磨损与回差行为进行了系统研究, 结果表明其在较高载荷条件下仍可保持较好的耐磨性和较小的传动误差, 显示出聚芳醚酮类材料在机器人关节耐磨部件与轻量化传动系统中的应用潜力[141]. 低空经济和人形机器人等新兴高端装备的发展, 正在为聚芳醚酮材料在结构轻量化、耐磨传动和复杂构件制造等方面的进一步拓展提供新的应用场景与发展空间.

综上, PAEK在不同应用领域中的性能发挥并非对其本征性能的简单沿用, 而是面向具体服役需求, 通过分子结构设计、聚集态调控与界面功能化协同优化的结果. 不同领域虽对高温稳定性、化学耐受性、介电性能、生物界面效应及轻量化制造等侧重点各异, 但其共同特征均在于结构设计与应用需求之间的精准匹配. 因此, 应用场景的持续拓展正不断推动PAEK向更具针对性的性能优化与功能设计方向发展.

6 总结与展望

本文系统梳理了近年来PAEK的研究工作进展, 总结了其结构设计原则与性能调控策略. 回顾PAEK的发展历程, 其性能边界的形成并非源于单一化学结构参数, 而是由分子结构调控、聚集态调控与界面相互作用共同决定的多尺度协同结果. 芳香主链赋予其高耐热性与化学稳定性, 醚/酮比例调节、分子序列与拓扑结构设计, 则通过影响结晶行为与链段松弛特征, 调控材料在加工性、力学与功能稳定性之间的平衡. 晶区、非晶区与过渡区域的协同稳定, 是材料在高温及多场耦合复杂环境中实现长期可靠服役的重要基础.

随着先进制造技术的发展和极端服役环境对材料性能提出更高要求, PAEK体系亦面临新的结构性挑战: (1) 如何在提升耐热等级的同时避免主链过度刚化所导致的加工窗口收窄; (2) 如何揭示复杂环境下聚集态调控规律及其对长期可靠性的影响; (3) 如何实现结构性能与功能特性的深度协同, 以拓展其在极端环境与高端装备中的应用边界. 同时, 在材料规模化应用与可持续发展背景下, PAEK材料的绿色、高效与低成本制备也成为亟需关注的重要问题.

面向未来, 在持续提升PAEK性能的同时, 构建系统化的PAEK数据库体系有望为其理性设计提供重要支撑. 通过建立统一性能标准与规范化参数接口, 并实现与通用材料数据平台的兼容对接, 可促进分子结构、聚集态结构、加工参数及服役性能等数据的系统集成与共享. 鉴于相关数据涉及多尺度实验表征、复杂加工过程、长期服役行为及典型应用场景的系统积累, 有必要进一步完善行业数据标准与平台框架, 推动跨机构协同的数据规范化与共享机制建设. 在此基础上, 结合数据驱动与人工智能方法, 构建结构-聚集态-性能预测模型, 从而系统揭示多场耦合环境下的结构演化与失效机制, 推动PAEK材料由经验优化向机制导向与可预测设计转型, 并进一步实现结构-功能一体化的高性能材料系列化定向研制, 为发展新质生产力和战斗力提供材料支撑.

参考文献

1 Qi H, Zhong J, Sun W, Xu T, Xing Z, Zhao S, Qian H, Zhang H, Mu J, Zhu X, Jiang L. *CCS Chem*, 2025, 7: 1424–1437
2 Yildirim C, Ulus H, Sas HS, Yildiz M. *Compos Part B-Eng*, 2025, 304: 112637
3 Li C, Zhuang S, Xiang W, Yang C. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2167–2182 (in Chinese) [李成伟, 庄晟逸, 向文超, 杨超. 中国科学: 化学, 2024, 54: 2167–2182]
4 Xu W, Zhou C, Ji W, Zhang Y, Jiang Z, Bertram F, Shang Y, Zhang H, Shen C. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202319766
5 Ananthalakshmi S, Balachandran M, Bhowmik S. *Polym Eng Sci*, 2025, 65: 4465–4489
6 Antoniac I, Manescu (Paltanea) V, Paltanea G, Antoniac A, Fosca M, Laptoiu D, Rau JV. *Bioact Mater*, 2025, 53: 656–703
7 Du XY, Liu Y, Mo S, He MH, Zhai L, Fan L. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 856–870 (in Chinese) [杜新玉, 刘仪, 莫松, 何民辉, 翟磊, 范琳. 中国科学: 化学, 2024, 54: 856–870]
8 Alqurashi H, Khurshid Z, Syed AUY, Rashid Habib S, Rokaya D, Zafar MS. *J Adv Res*, 2021, 28: 87–95
9 Panayotov IV, Orti V, Cuisinier F, Yachouh J. *J Mater Sci-Mater Med*, 2016, 27: 118–128
10 Doumeng M, Makhlouf L, Berthet F, Marsan O, Delbé K, Denape J, Chabert F. *Polym Test*, 2021, 93: 106878
11 Pulipaka A, Gide KM, Beheshti A, Bagheri ZS. *J Manuf Process*, 2023, 85: 368–386
12 Huang H, Singh P, Johnson DD, Beniwal D, Ray PK, Ouyang G, Gaydos L, Riedemann T, Ingale T, Soni V, Banerjee R, Scharf TW, Lu P, DelRio FW, Kustas AB, Sharon JA, Deacon R, Jalali SIA, Patullo M, Park S, Hemker KJ, Ott RT, Argibay N. *Nat Mater*, 2026, 25: 386–394
13 Yuan S, Wei J, Ma Z, Chen X, Cao S, Ye L, Huang NY, Xia H, Tan FL, Feng Ng RB, Loh XJ, Li S, Feng X, Chen X. *Chem Rev*, 2026, 126: 2218–2282
14 Wang W, Wu C, Li Z, Liu K. *Adv Mater*, 2025, 37: 2418439
15 Qi H, Sun W, Zhong J, Xing Z, Xu T, Zhao S, Tan H, Hu Z, Qian H, Wu Y, Zhang H, Mu J, Zhu X, Jiang L. *Adv Sci*, 2026, 13: e23044
16 Salazkin SN, Shaposhnikova VV. *Polym Sci Ser C*, 2020, 62: 111–123
17 Smith KJ, Towle IDH, Moloney MG. *RSC Adv*, 2016, 6: 13809–13819
18 Audoit J, Rivière L, Dandurand J, Lonjon A, Dantras E, Lacabanne C. *J Therm Anal Calorim*, 2018, 135: 2147–2157
19 Maeyama K, Tsukamoto T, Suzuki M, Higashibayashi S, Sakurai H. *Polym J*, 2012, 45: 401–405
20 Aristizábal SL, Upadhyaya L, Falca G, Gebreyohannes AY, Aijaz MO, Karim MR, Nunes SP. *J Membr Sci*, 2022, 660: 120798
21 Cao N, Sun Y, Wang J, Zhang H, Pang J, Jiang Z. *Chem Eng J*, 2020, 386: 124086
22 Dong ZY, Li YQ, Zhang XZ, Li MY, Liu D, Shi R, Zhu X, Mu J, Qian HJ. *Macromolecules*, 2025, 58: 4889–4898
23 Bonmatin M, Chabert F, Bernhart G, Djilali T. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138: 51402
24 Pérez-Martín H, Mackenzie P, Baidak A, Ó Brádaigh CM, Ray D. *Compos Part B-Eng*, 2021, 223: 109127
25 Shang J, Song P, Li G, Sun Q, Li Y, Wei Z. *J Therm Anal Calorim*, 2023, 148: 11727–11741
26 Li YX, Yue XG, Jiang ZH. *Chem J Chin Univ*, 2015, 36: 2160–2162 (in Chinese) [李云蹊, 岳喜贵, 姜振华. 高等学校化学学报, 2015, 36: 2160–2162]
27 Blundell DJ, Osborn BN. *Polymer*, 1983, 24: 953–958
28 Ramaswamy K, Modi V, Rao PS, Martin PP, McCarthy CT, O'Higgins RM. *Compos Part A-Appl S*, 2023, 165: 107359
29 Yang HR, Wang CB, Liu G, Zhang DJ, Chen CH, Yao JN. *J Aeronaut Mater*, 2025, 45: 52–60 (in Chinese) [杨宏茹, 王成博, 刘刚, 张代军, 陈春海, 姚佳楠. 航空材料学报, 2025, 45: 52–60]
30 Swan SR. *Polym Sci Tech*, 2025, 1: 735–744
31 Zhang J, Liu Q, Li Z, Huang G, Li H, Li X, Zhang S, Jian X. *Polymer*, 2024, 309: 127425
32 Song C, Gu H, Zhu L, Jiang W, Weng Z, Zong L, Liu C, Hu F, Pan Y, Jian X. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 16985–16994
33 Gao L, Lin J, Wang L, Du L. *Acc Mater Res*, 2024, 5: 571–584
34 Berti C, Celli A, Marianucci E, Vannini M. *Eur Polym J*, 2007, 43: 2453–2461
35 Lim KJ, Cross P, Mills P, Colquhoun HM. *High Performance Polymers*, 2016, 28: 984–992
36 Huang Z, Chen J, Huo Y, Zhao J. *JPM*, 2022, 38: 257–269

37 Korycki A, Carassus F, Tramis O, Garnier C, Djilali T, Chabert F. *Polymers*, 2023, 15: 3943
38 Sun Q, Wang J, He L, Song Y, Jian X. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104: 1744–1753
39 Liu J, Zhang T, Qiu S, Song L, Zhou G, Wang H. *React Chem Eng*, 2025, 10: 1539–1550
40 Li X, Xie Y, Xiong J, Long D, Zhang J, Zhu B, Zhang X, Duan X, Liu Z, Zhang Z, Huang X. *Chem Eng J*, 2023, 466: 143324
41 Bao F, Han J, Huang D, Yang C, Wang J, Bao X, Jian X, Wang J. *Chem Mater*, 2021, 34: 430–439
42 Li Z, You Y, Liang X, Wang P, Zhang Z, Du X, Liu B, Sun Z, Hu W. *Appl Surf Sci*, 2023, 611: 155363
43 Gu Y, Ru C, Zhao Z, Chao D, Liu X. *Eur Polym J*, 2020, 123: 109413
44 Vogel W, Hegde M, Keith AN, Sheiko SS, Dingemans TJ. *Macromolecules*, 2022, 55: 100–112
45 Vogel W, Maaskant E, Tempelman K, Benes NE, Dingemans TJ. *J Membr Sci*, 2025, 731: 124237
46 Li X, Bao F, Li S', Zhu T, Yu J, Zhang Q, Liu H, Zhu C, Xu J. *Adv Manuf Polym Compos Sci*, 2025, 11: 2447171
47 Mu J, Zhang C, Wu W, Jiang Z, Kireev VV, Karpuzova EA. *Polym Sci Ser B*, 2007, 49: 203–208
48 Qi Y, Chen T, Xu J. *Polym Bull*, 1999, 42: 245–249
49 Ben-Haida A, Colquhoun HM, Hodge P, Williams DJ. *J Mater Chem*, 2000, 10: 2011–2016
50 Szmalko D, Evans RA, Dilag J, Bateman S. *Polymers*, 2024, 16: 3465
51 Han J, Ma C, Yu C, Liu HD, Shang Y, Zhang H. *ACS Appl Polym Mater*, 2024, 7: 114–123
52 Tian Y, He Y, Liu P, Zhang H, Zheng Q, Liu J, Xiao L, Wang X, Ao Y, Li M. *J Mater Sci*, 2021, 56: 5910–5923
53 Zimmermann HJ, Könnecke K. *Polymer*, 1991, 32: 3162–3169
54 Veyrat Cruz-Guzman M, Belnoue JPH, Eichhorn SJ, Chaplin A, Grasmeder J, Ivanov DS. *Polymer*, 2025, 338: 129089
55 Yang X, Yokokura S, Nagahama T, Yamaguchi M, Shimada T. *Polymers*, 2022, 14: 5406
56 Bai Y, Wang M, Shen Z, Xu C, Liu C, Yang Y, Zhou H, Chen Y. *J Polym Sci*, 2024, 63: 876–883
57 Ree BJ, Zheng B, Abbott A, Smieska LM, Page KA, Woll AR, Renwick Z, Koerner H. *Macromolecules*, 2024, 57: 2810–2817
58 Zhang XS, Alexander JD, Seo J, Jacob BJ, Kort GD, Schaake RP, Weigand SJ, Rhoades AM, Colby RH. *Macromolecules*, 2024, 57: 8012–8024
59 Seo J, Gohn AM, Schaake RP, Parisi D, Rhoades AM, Colby RH. *Macromolecules*, 2020, 53: 3472–3481
60 Zhang J, Yu K, Luo Y, Li W, Zhong X, Liu G, Bao J, Chen C. *Polymers*, 2025, 17: 2713–2725
61 Jiang Z, Jiang B, Yang B, Liu X, Yang Y, Zhang C, Shang Y, Zhang H. *Adv Mater Inter*, 2023, 10: 2202508
62 Zhang Y, Liu H, Liu M, Li X, Zhang Y, Sun H, Shi H, Feng Y. *J Membr Sci*, 2025, 714: 123410
63 Cebe P, Hong SD. *Polymer*, 1986, 27: 1183–1192
64 Page KA, Crossno J, Carrola M, Zheng B, Ryan D, Ree BJ, Smieska LM, Woll AR, Koerner H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 17569–17579
65 Shafaq S, Donough MJ, Farnsworth AL, Phillips AW, Chirima G, St John NA, Ben Arber B, Murphy K, Prusty G. *Compos Part A-Appl S*, 2025, 192: 108792
66 Qiu Z, Mo Z, Zhou H, Zhang H, Wu Z. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 1862–1865
67 Ma X, Wen L, Wang S, Xiao J, Li W, Hou X. *Defence Tech*, 2023, 24: 269–284
68 Wang J, Zhou Q, Chao D, Li F, Cui T. *RSC Adv*, 2017, 7: 8670–8676
69 Liu X, Shang Y, Xu Q, Zhou C, Zhang H, Zhu X. *Macromolecules*, 2022, 55: 7650–7662
70 Wang X, Lin Z, Fu Y, Chen X, Chen Y, Yang Y, Li X, Zeng X, Wen Y, Yang Y, Nie H, Zhou X, Pang J, Wang G, Xie X. *Energy Storage Mater*, 2025, 82: 104642
71 Yao K, Liu Z, Li T, Guo B, Zhuang Z. *Polymer*, 2020, 202: 122741
72 Mensitieri G, Del Nobile MA, Apicella A, Nicolais L, Garbassi F. *J Mater Sci*, 1990, 25: 2963–2970
73 Teng R, Wang H, Qu M, Zhou G. *ChemistrySelect*, 2023, 8: e202204784
74 Ling M, Yu K, Wang J, Wang Z, Zhou G. *J Mater Res Tech*, 2022, 21: 153–160
75 Gu H, Liu C, Liu Q, Zhang Y, Wang M, Chen X, Chen Y, Wang J, Jian X. *Eur Polym J*, 2023, 196: 112305
76 Zheng H, Zheng Z, Gong D, Tian C, Wen Y, Wang Z, Yan J. *Polym Chem*, 2024, 15: 1947–1954
77 Wang L, Wang Z, Qu M, Zhou G. *J Polym Res*, 2023, 30: 348–356
78 Liu X, Xu X, Liu Z. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2019, 30: 16369–16375
79 Wang C, Tang Y, Zhou Y, Zhang Y, Kong J, Gu J, Zhang J. *Polym Chem*, 2021, 12: 3753–3761

80 Xing P, Robertson GP, Guiver MD, Mikhailenko SD, Wang K, Kaliaguine S. *J Membrane Sci*, 2004, 229: 95–106
81 Yuan Z, Liang L, Dai Q, Li T, Song Q, Zhang H, Hou G, Li X. *Joule*, 2022, 6: 884–905
82 Lei J, Meng L, Zhao P, Wang J, Lan T, Xu J. *J Polym Res*, 2024, 31: 52–63
83 Ding R, Liang JH, Wang S, Peng PD, Qi JB, Zhang JJ, Zhou YH, Zhao WH, Zhou YQ, Li P. *Adv Funct Mater*, 2025, 36: e26857
84 Hao J, Wei Y, Mu J. *RSC Adv*, 2016, 6: 87433–87439
85 Zhu X, Hao J, Bao B, Zhou Y, Zhang H, Pang J, Jiang Z, Jiang L. *Sci Adv*, 2018, 4: eaau1665
86 Yang X, Wang Q, Zhang Y, Jiang Z. *Polym J*, 2012, 44: 1042–1047
87 Murphy RD, Garcia RV, Heise A, Hawker CJ. *Prog Polym Sci*, 2022, 124: 101487
88 Jiang Z, Liu P, Chen Q, Sue HJ, Bremner T, DiSano LP. *J Appl Polym Sci*, 2020, 137: 48966
89 Li Y, Chen J, Liu XC, Yang DC. *Sci China Chem*, 2011, 55: 612–617
90 Liu P, Mullins M, Bremner T, Benner N, Sue HJ. *J Phys Chem B*, 2017, 121: 5396–5406
91 Kirchhoff JG, Khaleghi S, Haugstad G, Hudson TB, Tehrani M. *Adv Mater*, 2026, 38: e14390
92 Zhang L, Zhang XZ, Shi R, Wu SL, Xu CH, You JC, Zhang Y, Li MY, Xu WY, Li QL, Yang ZZ, Lu ZY, Qian HJ. *Phys Rev Lett*, 2025, 135: 118101
93 Yang F, Li X, Zhang H, Jiang D, Yang Y. *ACS Appl Polym Mater*, 2026, 8: 2175–2186
94 Li QJ, Hu BW, Wang LN, Wang L, Feng C, Zhang Z, Deng ZP, Xiao Y, Yuan B, Zhu XD, Li XF, Yang X, Song YM, Zhang XD. *Bioact Mater*, 2025, 45: 128–147
95 Mandal S, Bhowmik S, Ramu M. *Polym Compos*, 2024, 45: 7013–7023
96 Li Y, Tang X, Hu J, Wang L, Zhang D, Zhang X, Wang B. *Compos Part B-Eng*, 2026, 315: 113491
97 Xie Y, Wang Y, Deng Y, Wang Z, Zhou W, Liu C, Jian X, Chen Y. *Compos Part A-Appl S*, 2026, 203: 109551
98 Li Y, Wang S, Dong Z, Pei LL, Wu D, Lu Y, Yang Y, Wang G. *Compos Part B-Eng*, 2025, 307: 112864
99 Chen W, Zhang K, Wang S, Wang S, Chen C, Zhao X, Zhou H, Wang D. *Compos Part B-Eng*, 2026, 312: 113330
100 Yang X, Luo J, Xue Y, Ren H, Yang Z, Yang C, Zhang J, Cai Z, Liu Y, Zhang H, Yu J. *Compos Commun*, 2023, 42: 101679
101 Shao Y, Yang Z. *Prog Polym Sci*, 2022, 133: 101593
102 Fan Y, Yan Y, Ren P, Liu H, Yan F, Wang J. *Compos Part A-Appl S*, 2026, 201: 109442
103 Shi R, Qian HJ, Lu ZY. *Macromolecules*, 2019, 52: 7353–7360
104 Shi R, Qian HJ, Lu ZY. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 7115–7126
105 Gao MY, Zhai L, Mo S, Jia Y, Liu Y, He MH, Fan L. *Chin J Polym Sci*, 2023, 41: 1921–1936
106 Hu J, Hao X, Ning N, Yu B, Tian M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 23963–23970
107 Xia Y, Zhao Y, Li D, Sun Z, Gao Y, Ge D, Yang L. *Composite Struct*, 2026, 382: 120082
108 Rinaldi M, Ferrara M, Pigliaru L, Allegranza C, Nanni F. *CEAS Space J*, 2021, 15: 77–87
109 Quan D, Qin L, Chen H, Liu J, Lin J, Dong G, Zhao G. *Thin-Walled Struct*, 2024, 200: 111926
110 Wang Y, Xin Z, Yuan J, Duan Y, Xiao H, Yang F, Zhang D, Li F. *Compos Part A-Appl S*, 2026, 200: 109310
111 Zhang H, Chen Y, Song W, Zheng J, Fan C, Shan Z, Wen Y, Wang X. *Compos Part B-Eng*, 2025, 292: 112078
112 Bai Y, Guo C, Liang L, Wang S, Mei X, Lu Y, Jiao J, Wang G, Zhang S. *Chem Eng J*, 2025, 522: 167579
113 Cheng B, Duan H, Chen Q, Shang H, Zhang Y, Li J, Shao T. *Appl Surf Sci*, 2021, 566: 150668
114 Jiang J, Wang YX, Chi YL, Mao XY, Dong Y, Yang Y, He JN, Lu XY. *J Therm Spray Tech*, 2023, 32: 1273–1285
115 Thongyoug P, Tungtrongpairoj J, Sooksaen P, Doungkeaw K. *Mater Today-Proc*, 2022, 52: 2377–2380
116 Maslavi A, Unal H, Olabi MN. *Wear*, 2024, 554-555: 205464
117 Lin L, Zhao Y, Xu Y, Sun C, Schlarb AK. *Mater Today Sustainability*, 2022, 20: 100227
118 Yang T, Meng W, Huynh TTK, Wang Z, Ye J, Yang Y, Hoang MT, Liu Z, Cai Z, Guo M, Xu J, Wang H. *Adv Sci*, 2026, 13: e22394
119 Dong B, Zhu S, Song Y, Guan S, Pang J, Jiang Z. *High Performance Polymers*, 2016, 29: 1232–1240
120 Cheng X, Zhou M, Zhou J, Yan L, Jiang X, Zhang Y, Sun Y, Zhang Q, Ma J, Shao L. *Nat Commun*, 2025, 17: 1134–1142
121 Zeng X, Chen Y, Nie H, Yang Y, Chen J, Pei H, Wang X, Yang Y, Pang J, Zhou X, Wang G, Xie X. *Small*, 2025, 21: e2411626
122 Wong T, Yang Y, Tan R, Wang A, Zhou Z, Yuan Z, Li J, Liu D, Alvarez-Fernandez A, Ye C, Sankey M, Ainsworth D, Guldin S, Foglia F, McKeown NB, Jelfs KE, Li X, Song Q. *Joule*, 2025, 9: 101795

123 Seenath AA, Baig MMA, Katiyar JK, Mohammed AS. *Polymers*, 2024, 16: 2994
124 do Vale JL, Curti Santana A. *Wear*, 2024, 556-557: 205447
125 Huang G, Chen O, Cheng Q, Yin T, Ren K, Ma C, Zhao G, Wang G. *Appl Surf Sci*, 2026, 724: 165685
126 Chen Y, Liu Z, Lin M, Lin Q, Tong B, Chen D. *Sci China Chem*, 2019, 62: 479–490
127 Yousaf S, Chen Y, Bacha AUR, Nabi I, Li Y, Zou Z, Zhang Y, Yang L. *Coord Chem Rev*, 2025, 545: 216986
128 Wang B, Zhao J, Jiao C, Li J, Ran Z, Xu D, Sun Z, Li Q, Zou J, Luan S. *Energy Environ Sci*, 2025, 18: 9590–9599
129 Han Y, Xing Z, Ma P, Li S, Wang C, Jiang Z, Chen Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 7529–7538
130 Niu S, Bai X, Cheng Y, Qin H, Zhang Y, Jiang Z. *Polym Test*, 2023, 117: 107858
131 Jang M, Kim J, Seo JH. *ACS Mater Lett*, 2026, 8: 476–484
132 Li X, Xie Y, Xiong J, Zhu B, Zhang X, Duan X, Dong B, Zhang Z. *Mater Horiz*, 2023, 10: 5881–5891
133 Cao S, Zhang Z, Song S, Lan H, Gao L, Lin J, Zhang C, Tang W. *J Mater Chem A*, 2025, 13: 20531–20541
134 Chen M, Qiao YS, Yu L, Wang W, Wang WT, Sun HF, Xu YZ, Bai JX, Zhou J, Geng DC. *Bioact Mater*, 2025, 43: 273–291
135 Zhou JJ, Wu YH, Tan J, Liu YS, He JB, Zheng BW, Ma XH, Zhang XM, Wang JX, Guan SW, Ma X, Peng XC, Liu XY. *Bioact Mater*, 2025, 54: 311–328
136 Ding H, Liu K, Wei M, Guo Y, Gu H, Gu Z. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1501–1510 (in Chinese) [丁海波, 刘柯良, 卫孟萧, 郭一君, 顾洪成, 顾忠泽. 中国科学: 化学, 2021, 51: 1501–1510]
137 Dallal S, Eslami B, Tiari S. *Polymers*, 2025, 17: 1968–1993
138 Zhou X, Jiang J, Dang J, Wang Y, Hu R, Shen C, Zhao T, Sun D, Wang G, Zhang M. *Adv Mater*, 2024, 36: e2406227
139 Falaschetti MP, Semprucci F, Birnie Hernández J, Troiani E. *Aerospace*, 2025, 12: 122
140 Zhao Z, Zhang J, Bi R, Chen C, Yao J, Liu G. *Materials*, 2023, 16: 4456
141 Koike H, Kanemasu K, Itakura K, Saruwatari K, Rozwadowska J, Uryu M, Santos EC, Kida K. *AMM*, 2013, 307: 3–8

Structural design and performance regulation of high-performance poly(aryl ether ketone)s

Weibo Sun, Hongyan Qi, Junming Song, Xiran Sun, Yingshuang Shang, Bo Jiang, Daming Wang, Xigui Yue, Jinhui Pang, Chengji Zhao, Zheng Chen, Yan Wang, Yunhe Zhang, Haibo Zhang, Jianxin Mu, Guibin Wang, Shaowei Guan, Zhenhua Jiang*, Xuanbo Zhu*

Key Laboratory of Special Engineering Plastics of the Ministry of Education, National and Local Joint Engineering Laboratory for Synthesis Technology of High-Performance Polymer, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China
**Corresponding authors (email: jiangzhenhua@jlu.edu.cn; zhuxuanbo@jlu.edu.cn)*

Abstract: Poly(aryl ether ketone) (PAEK), owing to its outstanding thermal resistance, high strength and toughness, and excellent chemical stability, has become an indispensable structural material in fields such as specialized equipment, energy and chemical engineering, electronic information, and biomedical applications. With the increasing demand for high performance and multifunctionality in advanced manufacturing and complex service environments, achieving scenario-oriented and precise design and fabrication of PAEK has emerged as a critical scientific challenge. Centered on the main theme of "molecular design-aggregation structure regulation-performance enhancement", this review systematically summarizes the synthesis methods of PAEK, the structure-property relationships, and strategies for molecular structure regulation. It further discusses the mechanisms by which crystallization behavior and amorphous relaxation influence macroscopic properties, and reviews recent advances in applications as structural materials for extreme environments and high-temperature functional devices. Facing extreme service scenarios such as deep space, deep sea, and polar environments, optimization of a single property is no longer sufficient to meet application requirements; instead, integrated structure-function design has become an important development direction. This review aims to provide insights for the future targeted design and functional regulation of high-performance PAEK materials.

Keywords: poly(aryl ether ketone), aggregate-state regulation, structure-property correlations, combined structural and functional performance

doi: 10.1360/SSC-2026-0058