http://pmse.scu.edu.cn

含醚键双二氮杂萘酮结构聚芳醚腈砜的合成与性能

张振东[1]，刘 程[1,2]，安晓亮[1]，陈 曦[1]，顾宏剑[1]，赵文淇[1]，蹇锡高[1,2]
（1. 大连理工大学 化工学院 高分子材料系，辽宁 大连 116024；2. 辽宁省高性能树脂材料专业技术创新中心，辽宁 大连 116012）

摘要：文中以含醚键双二氮杂萘酮结构化合物4,4'-双(氧基(1,4-苯撑))-双二氮杂萘-1(2H)酮-二苯醚（OBDHPZ）为类双酚单体，与4,4'-二氟二苯砜（DFS）和2,6'-二氟苯腈（DFBN）进行高温溶液缩聚反应，通过调节聚合物分子主链中砜基和氰基等的含量，合成了一系列不同腈砜比的含醚键双二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚腈砜树脂（PBPENS），其N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶液在25 ℃的特性黏度为0.63~0.90 dL/g。通过红外光谱、核磁共振氢谱和广角X射线衍射仪表征了所合成聚芳醚腈砜的结构；通过差示扫描量热仪和热失重分析仪分析了该类聚芳醚腈砜的热性能，聚合物的玻璃化转变温度（T_g）在322~325 ℃，5%热失重温度（$T_{d5\%}$）在485~500 ℃。该类聚合物在常温时可溶解于NMP、N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）、氯仿等极性非质子有机溶剂；采用溶液浇筑法制备了含醚键双二氮杂萘酮结构聚芳醚腈砜薄膜，薄膜的拉伸强度可以达到56~65 MPa。

关键词：双二氮杂萘酮；聚芳醚腈砜；合成；耐热性；溶解性
中图分类号：TQ326.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）01-0001-07

聚芳醚作为热塑性特种工程塑料的典型代表，具有耐高温、耐摩擦及抗冲击性等优异性能[1,2]，在航空航天、汽车船舶、电子电器及医疗器械等领域具有广泛的应用[3,4]。然而，随着航空航天、新能源等高新技术领域的快速发展，其对热塑性树脂的耐热等级提出了更高的要求[5]。此外，聚芳醚类聚合物的溶解性能较差，在成型加工过程有一定的困难，因此开发出一种兼良好耐热性和溶解性的聚芳醚树脂尤为重要。

提升聚芳醚树脂耐热性的方法主要有交联与结晶和引入侧基、刚性基团或极性基团以及减少柔性基团含量[5,6]等。其中，交联和结晶在一定程度上会影响聚合物的溶解性，进而影响后续的成型加工，因此一般采用后2种方法对聚合物进行改性以提高耐热性。例如Pu等合成了含硫醚结构的聚芳醚腈，其玻璃化转变温度在167~178 ℃之间，并随着含硫单元的减少而上升，这是因为硫醚结构属于柔性结构，影响到聚合物的耐热性[7]；Li等将刚性的萘环引入到聚芳醚酮酮体系中，使聚芳醚酮酮的玻璃化转变温度达到179 ℃，显著高于商用聚芳醚酮酮（T_g=156 ℃）[8]；崔曾多等将热稳定性优异的蒽醌生色团分子引入到聚芳醚砜分子链中，制备出了玻璃化转变温度达240 ℃的新型高分子染料，比聚亚苯基砜(PPSU)的玻璃化转变温度高了20 ℃[9]；笔者团队首创性地制备了一系列扭曲、非共平面含杂萘联苯结构聚芳醚树脂，其中，聚芳醚砜(PPES)的玻璃化转变温度可以达到305 ℃[10]。

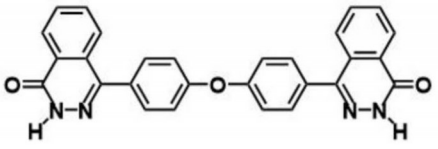


Fig. 1 Structure of OBDHPZ

为了进一步提升聚芳醚树脂的耐热性能，本文以含醚键双二氮杂萘酮类双酚单体（OBDHPZ，结构式如Fig.1所示），采用高温溶液缩聚，在聚芳醚主链中引入刚性、扭曲、非共平面含醚键双二氮杂萘

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0258
收稿日期：2023-03-06
基金项目：国家自然科学基金重点基金资助项目（91860204）；中央高校基本科研业务费（DUT22LAB605）；辽宁省应用基础研究计划（22JH2/101300232）；大连市创新基金（2022JJ12GX042）
通讯联系人：刘程，主要从事高性能树脂及其复合材料研究，E-mail: liuch1115@dlut.edu.cn

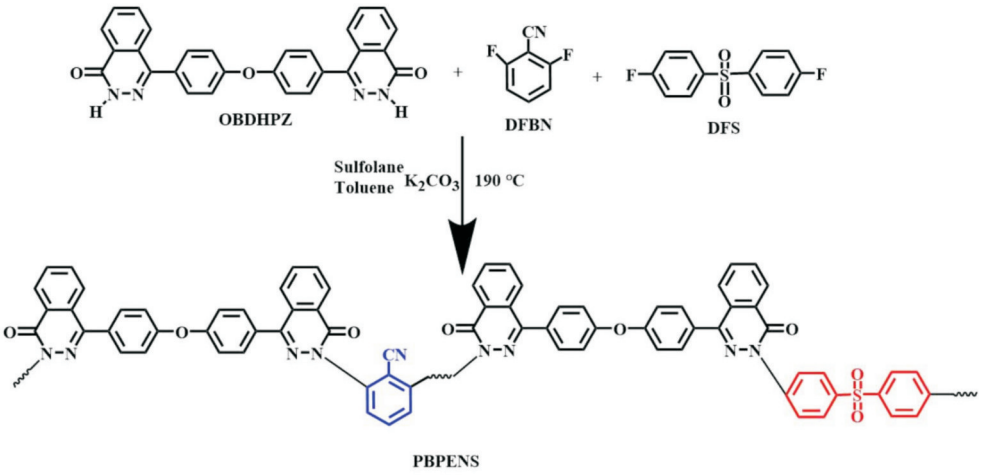


Fig. 2 Synthesis of PBPENSs

酮结构，提升了聚芳醚主链中刚性芳杂环结构的含量，扭曲、非共平面结构和柔性醚键基团有助于增大分子间间距，改善聚合物的溶解性，刚性芳环、芳杂环结构及极性氰基基团有助于提高聚合物的力学性能。通过调节聚合物分子主链中极性砜基与氰基的摩尔比，合成了一系列不同腈砜比的含醚键双二氮杂萘酮聚芳醚腈砜树脂，并探究了含醚键双二氮杂萘酮结构、砜基与氰基含量对该系列聚芳醚树脂性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'- 双 (2",3"- 二 氮 杂 萘 - 1"- 酮)- 二 苯 醚（OBDHPZ）：参照文献中张胜男等的方法自制[6]，经N-甲基吡咯烷酮（NMP）精制后使用；4,4'-二氟二苯砜（DFS）：纯度99%，购自上海萨恩化学技术有限公司；2,6'-二氟苯腈（DFBN）：纯度99%，购自上海海曲化工有限公司；无水碳酸钾（K_2CO_3）：纯度99%，购自天津市光复科技发展有限公司；环丁砜：纯度98%，购自天津市光复精细化工研究所；NMP：纯度99%，购自华鑫佳源化工贸易有限公司；氯仿：纯度95%，购自华鑫佳源化工贸易有限公司；无水乙醇：纯度95%，购自国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪：NEXUS EURO型，美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 样品制备

以OBDHPZ，DFBN和DFS为共聚单体，采用亲核取代逐步聚合机理，通过调控2种双卤单体的摩尔比，合成了一系列不同腈砜比的含醚键双二氮杂萘酮聚芳醚腈砜树脂（聚合反应式如Fig.2所示）。根据共聚单体DFS与DFBN的摩尔比对聚合物进行命名，其中，数字部分代表共聚单体DFS与DFBN的摩尔比，如PBPENS-2080代表以共聚双卤单体DFBN与DFS的摩尔比为2∶8合成的聚芳醚腈砜。

以PBPENS-2080为例。在1 L的配有机械搅拌器、回流分水器、冷凝管和氮气导管的三口烧瓶中分别加入91.6 g（0.2 mol）OBDHPZ，40.68 g（0.16 mol）DFS和5.56 g（0.04 mol）DFBN，以100 mL环丁砜为溶剂、120 mL甲苯为带水剂，在氮气的保护下进行高温溶液逐步聚合。反应在140 ℃搅拌回流3 h，使类双酚单体与K_2CO_3反应成盐，并带出甲苯和生成的水；随后将温度升至190 ℃反应8~10 h，加溶剂稀释后在热水中沉降，得到细条状淡黄色聚合物；将聚合物置于沸水中除去残余的无机盐和环丁砜溶剂，过滤干燥，再将聚合物溶解于氯仿中，过滤后沉降在乙醇中得到白色絮状聚合物。

1.3 测试与表征

1.3.1 FT-IR分析：将少量试样与纯净溴化钾研磨均匀，置于模具中压成透明薄片，通过FT-IR测定其在波数为400~4000 cm^{-1}红外特征吸收谱图，扫描次数为32，分辨率8 cm^{-1}。

1.3.2 ^{1}H-NMR表征：以氘代氯仿（$CDCl_3$）为溶剂，四甲基硅烷（TMS）为内标，通过德国Bruker AVANCE III 400 MHz测试聚合物的常温核磁氢谱。

1.3.3 特性黏度测试：在25 mL容量瓶中加入1.25

g聚合物，用NMP溶解并配置25 mL聚合物溶液，用乌氏黏度计在25 ℃恒温槽中测定其特性黏度。

1.3.4　WAXD分析：将聚合物薄膜平铺于WAXD样品槽上，利用Smart Lab 9KW智能X射线衍射仪（WAXD，日本理学公司），在240 kV/50 mA条件下表征聚合物在常温时的结构。设置扫描范围5°~60°，测试速度10(°)/min。

1.3.5　溶解性能测试：室温将0.04 g样品置于1 mL的溶剂中，静置24 h后观察溶解情况。测试的溶剂包括NMP、N，N-二甲基乙酰胺（DMAc）、N，N-二甲基甲酰胺（DMF）、氯仿（TCM）、四氯乙烷（TCET）、环丁砜（Sulfolane）、吡啶（Py）、二甲基亚砜（DMSO）和四氢呋喃（THF）。

1.3.6　TGA分析：利用METTLER TOLEDO TGA1型热重分析仪（瑞士梅特勒托利多公司）测定聚合物在氮气中的热稳定性。设置温度区间为30~800 ℃，气体流动速率是50 mL/min，升温速率是20 ℃/min，样品加载量为5~10 mg。

1.3.7　DSC分析：利用METTLER TOLEDO DSC1型差示扫描量热仪（瑞士梅特勒托利多公司）测定聚合物在氮气中的玻璃化转变温度。将样品从30 ℃升温至400 ℃，在400 ℃保温10 min，消除热历史，再以20 ℃/min为固定速率降温至30 ℃；再二次升温，二次升温的温度范围为30~400 ℃，升温速率为20 ℃/min，样品加载量为5~10 mg。

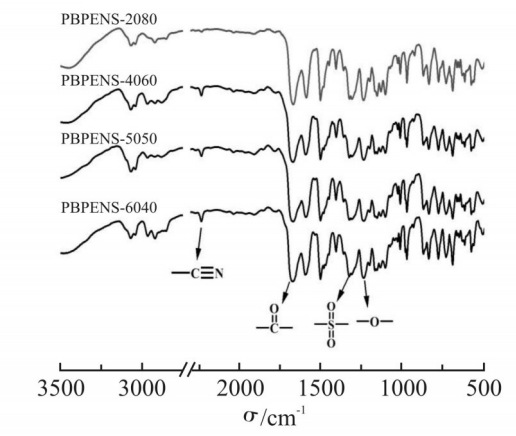


Fig. 3　FT-IR spectra of PBPENSs

1.3.8　聚合物薄膜拉伸性能测试：将聚合物溶解于NMP中配制成质量分数14%的溶液，利用刮膜刀在玻璃板上刮制出一层聚合物薄膜。把玻璃板放置于热台上将薄膜烘至表干，随后放置于真空烘箱里烘干溶剂。将薄膜裁制成40 mm×6 mm的样品，采用美国英斯特朗公司的Instron 5567A电子万能试验机对聚合物薄膜进行常温拉伸性能测试。拉伸速率为5 mm/min，每个样品重复测试5次取平均值。

2　结果与讨论

2.1　PBPENSs的结构分析

通过^{1}H-NMR对共聚物的结构进行了表征。共

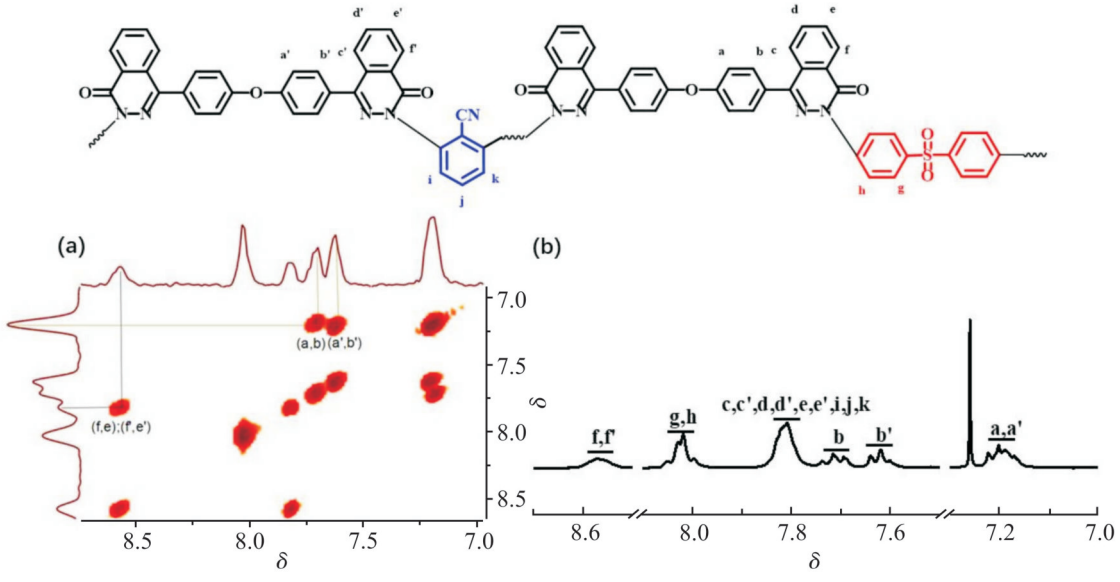


Fig. 4　(a)2D (gCOSY) NMR spectrum of PBPENS-5050; (b)^{1}H-NMR spectrum of PBPENS-5050

聚物的FT-IR分析结果如Fig.3所示,其中1243 cm^{-1}和1324 cm^{-1}分别是醚键和砜基的特征吸收峰,2236 cm^{-1}和1668 cm^{-1}分别归属于氰基和二氮杂萘酮结构羰基的特征吸收峰,并且氰基伸缩振动峰相对强度随二氟苯腈在双卤单体中含量的提高而逐渐增大,与文献中OBDHPZ的红外谱图对比可以发现,N—H键在3158 cm^{-1}的特征吸收峰消失[6],表明类双酚单体中的活泼氢均已发生亲核取代缩聚反应,初步证明了所合成的共聚物为含醚键双二氮杂萘酮结构共聚芳醚腈砜树脂。

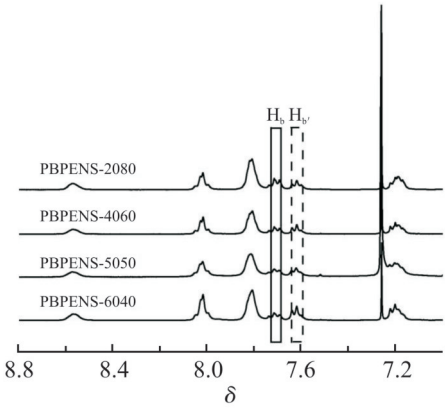


Fig. 5 ^{1}H-NMR spectra of PBPENSs

对合成出的共聚物PBPENSs进行^{1}H-NMR分析。以共聚物PBPENS-5050为例,借助H-H相关gCOSY核磁二维谱对其核磁氢谱进行归属,结果如Fig.4所示。迫位氢(H_f,$H_{f'}$)的化学位移应出现在最低场(δ8.5~8.6),这是由于受到芳环和临近羰基的去屏蔽作用,与砜基相邻的H_g的化学位移也出现在低场的位置(δ8.0~8.2),这是受砜基的强吸电子效应影响。为了定量研究共聚物的组成,通过计算PBPENSs核磁氢谱中不同环境氢质子的积分面积之比,计算PBPENS的共聚物组成(如Fig.5所示)。由于砜基的极性强于氰基,因此氢质子H_b(δ7.7)与$H_{b'}$(δ7.6)的化学位移值出现在不同位置,且H_b的化学位移值更接近低场,故可以根据氢质子H_b与$H_{b'}$的积分面积之比来表示二苯砜共聚结构单元与苯腈共聚结构单元的摩尔比,结果如Tab.1所示,由此证明所制备的聚合物的组成与单体投料比一致。

由乌氏黏度计测得的PBPENSs的η_{inh}如Tab.1所示,PBPENSs系列聚合物的η_{inh}在0.63~0.90 dL/g之间,说明该系列聚合物具有相对较高的相对分子质量,当二氟苯腈的初始添加量为双卤单体摩尔量的50%以上时,聚合体系逐渐出现交联倾向,因此双卤单体中二氟苯腈的添加量不超过60%。当二氟苯腈含量达到50%和60%时,为避免交联反应的发生,提高了聚合体系中溶剂环丁砜的体积,降低反应体系的固含量,进而降低了官能团之间的碰撞概率,可能导致PBPENS-5050与PBPENS-6040的特性黏度有所降低。

不同配比的PBPENS聚合物的WAXD测试结果如Fig.6所示。在2θ=20°处出现较宽的弥散峰,表明这些聚合物均属无定形结构。这是因为在聚合物主链中引入扭曲、非共平面的含醚键双二氮杂萘酮联苯结构,以及3种单体的共聚,破坏了分子链规整排列和紧密堆砌,增大了分子链间距,导致聚合物的结晶性差。

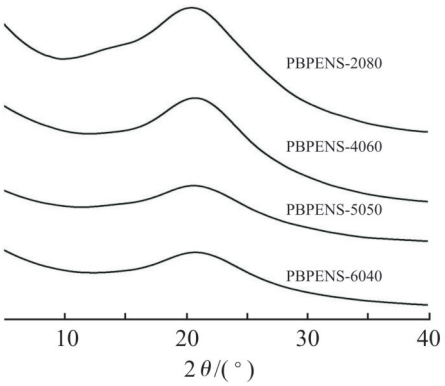


Fig. 6 WAXD diffractograms of PBPENSs

Tab. 1 Composition, inherent viscosity and thermal properties of PBPENSs

Copolymer	*n*(DFBN):*n*(DFS)	N:S[a]	η_{inh}/(dL·g^{-1})	T_g/℃	$T_{d5\%}$/℃
PBPENS-2080	2:8	2.0:7.4	0.90	325	485
PBPENS-4060	4:6	4.0:5.6	0.72	323	484
PBPENS-5050	5:5	5.0:5.2	0.63	322	487
PBPENS-6040	6:4	6.0:4.3	0.66	320	492

[a] mole ratio of benzonitrile structural unit to diphenylsulfone structural unit was obtained based on the ratio of integral area of $H_{b'}$ and H_b

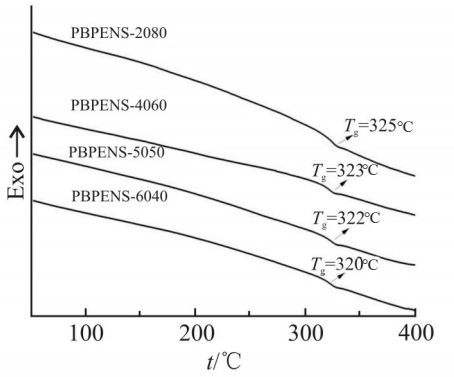


Fig. 7 DSC curves of PBPENSs

2.2 PBPENSs的热性能

本文通过DSC和TGA分析了PBPENSs的热性能，如Fig.7所示。DSC曲线中没有出现吸热峰和放热峰，说明在升温过程中没有产生交联反应，也不存在结晶和熔融过程。如Tab.1中所示，聚合物的玻璃化转变温度在322~325 ℃之间，相比于含杂萘联苯结构聚芳醚腈砜（PPENS,N/S=1:1，T_g=301 ℃）[11]，PBPENS的T_g明显提高，这主要归因于刚性的双二氮杂萘酮足以提高了聚合物主链中芳杂环结构的含量，进而使其耐热性显著提高。此外，聚合物的玻璃化转变温度随着二苯砜结构含量的增加而略有上升，这是由于二苯砜结构中的砜基比苯腈结构中的氰基的极性略强，砜基与氰基的强极性作用增强了聚合物主链间的相互作用，使聚合物主链在受热时不易运动[12]，从而提升了聚合物的耐热性能。

PBPENSs的TGA曲线如Fig.8所示，不同腈砜配比聚合物的热失重温度差别不大。主要是因为聚合物主链中氰基和砜基对聚合物耐热稳定性影响差别不大。在氮气气氛中，聚合物的5%热失重温度为490 ℃左右，其中在220 ℃出现了轻微的失重，这可能归因于聚合物中残留少量环丁砜溶剂所致。当温度升高800 ℃时，仍有40%以上的残留物，这可能是PBPENSs热降解过程中形成的炭化物。由其DTG曲线可以看出，所合成共聚物的最大热失重速率温度为490~515 ℃，可归因于聚合物主链的热降解。

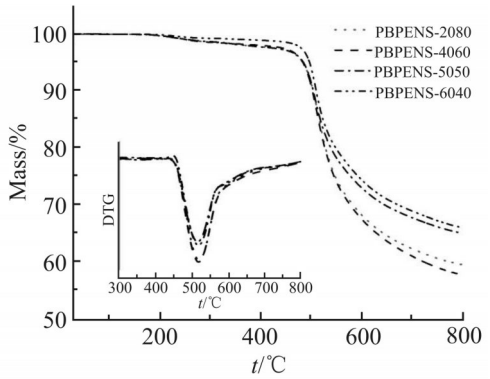


Fig. 8 TGA curves of PBPENSs

2.3 PBPENSs的溶解性能

定性研究了含醚键双二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚腈砜树脂的溶解性能，测试结果列于Tab.2。由表中结果可以看出，所合成的聚合物均具有良好的溶解性，在室温可溶解于NMP、DMAc、氯仿、四氯乙烷等非质子有机溶剂中；部分常温可溶解于环丁砜和吡啶。这是由于扭曲、非共平面的双二氮杂萘酮联苯结构使分子链间距增加，自由体积随之增加，柔性醚键结构也有助于溶剂在分子链中的扩散，显著改善了这类刚性杂环结构聚芳醚腈砜的溶解性。此外，从表中还可以看出，随着聚合物分子链中氰基含量的增加，聚合物在吡啶中的溶解性从不溶变成了微溶，这可能是由于氰基侧基有助于增大大分子链间距，对改善聚合物的溶解性具有一定的作用。

2.4 PBPENSs聚合物膜的力学性能

对PBPENSs聚合物膜进行了拉伸性能测试，

Tab. 2 Solubility of PBPENSs

Copolymer	NMP	DMF	DMAc	TCET	$CHCl_3$	Sulfolane	Py	DMSO	THF
PBPENS-2080	++	++	++	++	++	+	-	-	-
PBPENS-4060	++	++	++	++	++	+	+	-	-
PBPENS-5050	++	++	++	++	++	+	+	-	-
PBPENS-6040	++	++	++	++	++	+	+	-	-

++: soluble at room temperature; +: soluble on heating; -: insoluble

其测试结果如Fig.9所示。PBPENSs聚合物膜的拉伸强度在56~65 MPa之间，弹性模量在1.2~1.6 GPa之间。

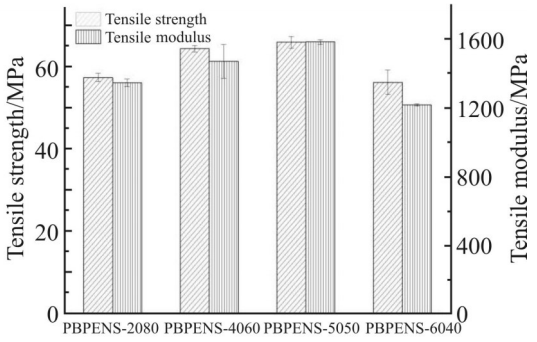


Fig. 9 Tensile properties of PBPENSs

聚合物的拉伸强度和弹性模量都随着聚合物中氰基含量增加、砜基含量的降低呈现先增加后降低的趋势。这可能是因为该系列聚合物膜的力学性能主要受到分子链刚性及极性基团的影响，其中引入苯腈结构单元对分子链刚性的提升大于二苯砜结构单元，而砜基的极性大于氰基，有利于提高聚合物分子链间的相互作用。从PBPENS-2080到PBPENS-5050，随着苯腈结构单元含量的增加以及二苯砜结构单元含量降低，分子链刚性不断提升而聚合物极性相对降低，此时分子链刚性对聚合物力学性能的贡献占据主导作用；而当分子链刚性达到一定程度时，其对聚合物力学性能的影响程度趋于稳定，此时聚合物极性对聚合物力学性能占据主导地位，而PBPENS-6040中砜基含量相对较低，聚合物极性降低，从而使聚合物力学性能下降。

3 结论

本文以OBDHPZ、二氟二苯砜和二氟苯腈为原料，通过高温溶液缩聚反应，成功合成了含醚键双二氮杂萘酮结构聚芳醚腈砜树脂。通过引入扭曲、非共平面的含醚键双二氮杂萘酮、砜基、氰基等结构，赋予了该系列聚合物优异的耐热性（T_g>320 ℃）和耐热稳定性，同时使聚合物具有良好的溶解性能和力学性能。通过调节聚合物分子主链中的砜基和氰基的比例可以进一步调控聚合物的玻璃化温度、拉伸强度及溶解性。综上，该系列杂环聚芳醚腈砜树脂具有优异的综合性能，在航空航天、新能源、电子电器等尖端领域具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] 狄鑫俊, 廖俊波, 周晓东. 耐高温热塑性树脂的研究进展[J]. 上海塑料, 2011(3): 5-10.
Di X J, Liao J B, Zhou X D. Progress in high temperature-resistant thermoplastic resin[J]. Shanghai Plastics, 2011(3): 5-10.

[2] Wang M J, Liu C, Dong L M, *et al*. Synthesis and characterization of new soluble poly(aryl ether nitrile)s containing phthalazinone moiety [J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18: 595-597.

[3] Wang C, Xu C, Li Q, *et al*. Synthesis of new fluorene-based poly (aryl ether) containing pendant tert-butyl groups for low dielectric materials[J]. Colloid and Polymer Science, 2015, 293: 313-318.

[4] 赵晓刚, 龚维, 冀克俭, 等. 双酚A型聚芳醚酮合成的工艺条件[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(2): 1-4.
Zhao X G, Gong W, Ji K J, *et al*. Technological condition for synthesis of poly(aryl ether ketone) bisphenol A[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(2): 1-4.

[5] Li Y, Guo H. Crosslinked poly(methyl methacrylate) with perfluorocyclobutyl aryl ether moiety as crosslinking unit: thermally stable polymer with high glass transition temperature [J]. RSC Advances, 2020, 10: 1981-1988.

[6] 张胜男, 刘程, 蹇锡高. 含双二氮杂萘酮结构聚芳醚酮热塑性树脂的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(11): 6-12.
Zhang S N, Liu C, Jian X G. Synthesis and properties of poly (bisphthalazinone ether ketone) thermoplastic resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(11): 6-12.

[7] Pu Z, Hu L, Tian Y, *et al*. Synthesis and properties of novel organosoluble copoly(arylene ether nitriles) containing thioether moiety[J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25:100.

[8] Wei L, Wang G, Cai M. Synthesis and properties of novel poly (ether ketone ketone)s containing 1,4- naphthylene units by electrophilic solution copolycondensation[J]. Polymer International, 2021, 70: 1048-1056.

[9] 崔曾多, 王永鹏, 张海博, 等. 含蒽醌结构聚芳醚砜的合成及表征[J]. 高分子学报, 2012(5): 503-507.
Cui C D, Wang Y P, Zhang H B, *et al*. Synthesis and characterization of poly(arylene ether sulfone) containing

anthraquinone moieties[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(5): 503-507.

[10] 党欣欣, 刘程, 时振堂, 等. 杂萘联苯结构共聚芳醚砜的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 1-7.
Dang X X, Liu C, Shi Z T, *et al*. Two- step synthesis and properties od copoly(artl ether sulfone) containing phthalazinone [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 1-7.

[11] 蹇锡高, 王锦艳. 含二氮杂萘酮联苯结构高性能工程塑料研究进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(2): 16-23.
Jian X G, Wang J Y. Progress on high performance engineering plastics containing phthalazinone moieties and their applications [J]. Materials China, 2012, 31(2): 16-23.

[12] Li D S, Li Z M, Hu F, *et al*. Pendant crosslinked poly(aryl ether sulfone) copolymers sulfonated on backbone for proton exchange membranes[J]. Polymer Engineering and Science, 2014, 54: 2013-2022.

Synthesis and Properties of Poly(aryl ether nitrile sulfone) Containing Bis-Phthalazinone and Ether Moieties

Zhendong Zhang[1], Cheng Liu[1,2], Xiaoliang An[1], Xi Chen[1], Hongjian Gu[1], Wenqi Zhao[1], Xigao Jian[1,2]

(*1. Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Technology Innovation Center of High Performance Resin Materials, Liaoning Province, Dalian 116012, China*)

ABSTRACT: A series of poly(aryl ether nitrile sulfone)s containing bis- phthalazinone and ether moieties (PBPENS) were synthesized by high- temperature- solution polymerization of 4,4'- (oxybis(4,1- phenylene))bis (phthalazin- 1(2H)- one)- diphenyl ether (OBDHPZ), 4,4'- difluorodiphenyl sulfone (DFS) and 2,6- difluorobenzonitrile (DFBN), by adjusting the mole ratio of sulfone and nitrile group in chain. The copolymers obtained have inherent viscosities in the range of 0.62~0.90 dL/g in N- methylpyrrolidone (NMP) at 25 ℃. The polymer structures were characterized by FT- IR, ^{1}H- NMR and WAXD. Furthermore, the thermal properties of PBPENSs were evaluated by differential scanning calorimeter (DSC) and thermal gravimetric analyzer (TGA), with the glass transition temperatures (T_g) and 5% mass retention ($T_{d5\%}$) ranged from 322 ℃ to 325 ℃ and 485 ℃ to 500 ℃, respectively. Moreover, PBPENSs can be dissolved in polar non-protonic organic solvents such as NMP, N,N- dimethylacetamide (DMAc), chloroform and so on at room temperature. And PBPENS films prepared by solution casting method exhibit a tensile strength of 55~65 MPa.

Keywords: bis-phthalazinone; poly(aryl ether nitrile sulfone); synthesis; heat resistance; solubility