

· 研究论文 ·

## 有机催化二氧化碳、环氧化物和环状酸酐共聚制备高透明光学树脂

吕彦兵 黄威 邹俞民 章伊欣 刘雄 李享 张成建\* 张兴宏\*

(浙江大学高分子科学与工程学系 生物基运输燃料技术全国重点实验室 浙江省全省高值化学品低碳合成重点实验室 杭州 310058)

**摘要** 具有优异光学功能的高性能树脂在高端镜片、高清成像等光学领域有重要应用. 本研究以 CO<sub>2</sub>、环氧化物和生物源的大位阻三元环状酸酐为单体, 采用无金属催化的途径制备得到无规结构的聚(酯-碳酸酯), 其数均分子量高达 148.6 kg/mol. 通过改变环氧化物/环酸酐的投料比, 所得产物的玻璃化转变温度范围为 114~142 °C, 热分解温度范围 219~284 °C, 为耐热性高的聚合物材料. 滴铸法所得该聚合物膜的透光率达 91%, 折光指数为 1.50~1.52, 阿贝数为 46~57. 本研究结果为制备无金属残留的高性能有机光学材料提供了新途径.

**关键词** 三元环状酸酐; 三元共聚; 聚(酯-碳酸酯)共聚物; 无金属催化; 高折光指数; 高阿贝数

**引用:** 吕彦兵, 黄威, 邹俞民, 章伊欣, 刘雄, 李享, 张成建, 张兴宏. 有机催化二氧化碳、环氧化物和环状酸酐共聚制备高透明光学树脂. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26058.

**Citation:** Lu, Y. B.; Huang W.; Zou, Y. M.; Zhang, Y. X.; Liu, X.; Li, X.; Zhang, C. J.; Zhang, X. H. Organocatalytic copolymerization of CO<sub>2</sub>, epoxides, and tricyclic anhydrides for high-transparency optical resins. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26058.

有机光学树脂由于其密度小、抗冲击性能强、易加工、成本低廉等优势, 正逐步取代传统的无机光学材料, 被广泛应用于光导纤维、电子器件、LED 封装材料和光学元器件等领域<sup>[1~5]</sup>. 然而, 目前广泛应用的有机光学材料, 存在硬度低, 耐热性、耐溶剂性差、吸水率高等缺点. 此外, 有机光学树脂的折光指数较低, 同时难兼顾高折光率和高阿贝数, 限制了有机光学树脂在先进光学材料领域的深入应用<sup>[2]</sup>. 因此, 研发综合性能更为优异的新型有机光学树脂已成为当前研究的迫切需求.

通过 CO<sub>2</sub> 与环氧化物的交替共聚(ROCOP)制备脂肪族聚碳酸酯(APCs)备受关注, 如聚碳酸亚

丙酯(PPC)和聚碳酸亚己酯(PCHC)<sup>[6~17]</sup>. 尽管传统的 APCs 具有一定的光学性能, 但其在实际应用中存在明显的性能短板: PPC 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 较低(约 35~45 °C), 难以在常温以上环境保持尺寸稳定; 而 PCHC 虽然  $T_g$  高达 120 °C, 但材质脆性大, 极大地限制了其作为光学材料的可加工性. 引入第三组分单体——具有大位阻的环酸酐, 通过 CO<sub>2</sub>/环氧化物/环酸酐的三元共聚构建聚(酯-碳酸酯)共聚物, 是调节 CO<sub>2</sub> 基聚合物性能的最有效手段之一. 通过嵌入具有刚性结构的聚酯链段, 不仅可以显著提升材料的  $T_g$ , 还能通过单体选择实现特定功能定制. CO<sub>2</sub>/环氧化物/环酸酐三元共聚的研究已有广泛报道, 早期研究主

2026-02-26 收稿, 2026-04-03 录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 U23A2083).

\* 通信联系人, E-mail: chengjian.zhang@zju.edu.cn; xhzhang@zju.edu.cn

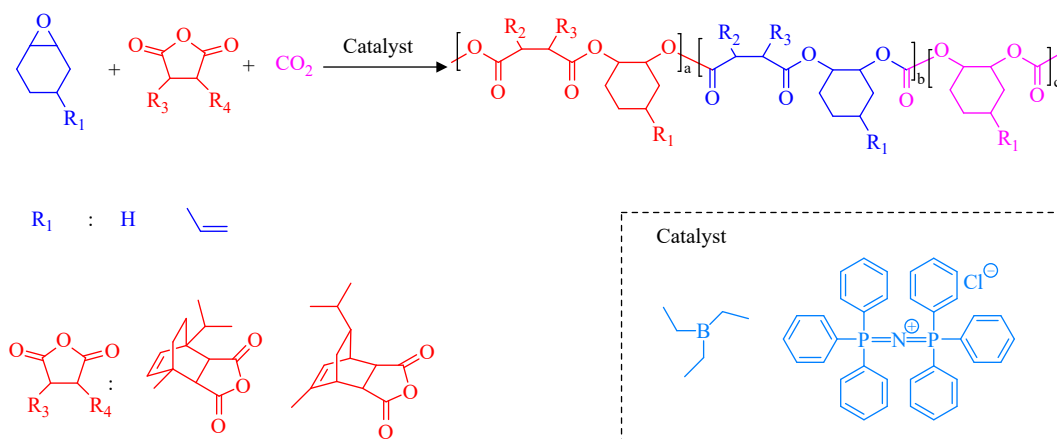
本文附有电子支持信息, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26058; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7602

要集中于金属催化体系<sup>[18-28]</sup>. 尽管金属配合物展现了极高的催化活性, 但也有显著的局限性, 即金属残留不仅导致聚合物颜色(如对于光学透明材料是致命的), 还会导致材料在使用过程中自动降解. 因此人们希望开发能高效、绿色、无金属催化体系用于CO<sub>2</sub>与环氧化物的共聚. 2016年, Feng等<sup>[12]</sup>首次利用三乙基硼(TEB)与季铵盐形成的Lewis酸碱对, 在温和的条件下实现了CO<sub>2</sub>与环氧化物的交替共聚. Zhang等<sup>[29]</sup>详细研究了各种有机Lewis酸碱对(有机硼与季铵/季膦盐)在环氧化物与环状酸酐交替共聚中的行为, 通过调节Lewis酸碱对的酸碱强度与立体位阻效应, 实现了对聚酯结构的精密控制. Li等<sup>[30]</sup>报道了利用TEB/PPNCl体系进行CO<sub>2</sub>、环氧化物与环酸酐的一锅法三元共聚. Meng等<sup>[31]</sup>利用TEB/PPNCl催化CO<sub>2</sub>/环氧环己烷(CHO)/环氧丙烷(PO)/邻苯二甲酸酐(PA)的四元共聚合成嵌段聚酯-聚碳酸酯共聚物. 此外, Feng等<sup>[32]</sup>利用四丁基叠氮化铵(Bu<sub>4</sub>NN<sub>3</sub>)/TEB催化CO<sub>2</sub>、PO、PA或丁二酸酐(SA)三元共聚合成了聚酯-聚碳酸酯共聚物. 这些研究工作共同证明了有机Lewis酸碱对在制备序列可控的聚(酯-碳酸酯)共聚物方面具有显著

效果. 该领域的进展还包括将三乙胺及磷腈碱等更多种类的有机碱与TEB组合, 并成功应用于催化CO<sub>2</sub>环氧/酸酐的共聚反应, 进一步丰富了无金属催化体系<sup>[33-39]</sup>.

基于上述背景, 本研究提出了有机催化CO<sub>2</sub>、CHO或乙烯基环氧环己烷(VCHO)和三元环状酸酐的共聚体系. 其中三元环状酸酐可从生物源中获得, 具有刚性的三环骨架<sup>[40]</sup>. 三环结构提供了位阻以减少主链内旋转, 保持主链刚性, 从而提高聚合物的热学性能. 此外, 根据Lorentz-Lorenz方程折光指数 $n = \sqrt{\frac{1 + 2(R_M/V_M)}{1 - R_M/V_M}}$ , 其中 $R_M$ 为分子摩尔折射度,  $V_M$ 为聚合物重复单元的分子体积. 摩尔折射度具有加和性, 即某分子的摩尔折射度等于该分子中各基团的摩尔折射度之和. 环烷烃具有较高的摩尔折射度, 因此三元环状酸酐的引入预期还将提升聚合物的折光指数<sup>[2]</sup>. 通过上述结构设计, 本研究旨在制备具有高分子量、卓越热稳定性及优异光学特性的CO<sub>2</sub>基高分子材料, 为拓展此类材料在精密光学及高性能工程领域的应用提供新思路.



Scheme 1 Terpolymerization of CO<sub>2</sub>, epoxide and tricyclic anhydrides catalyzed by TEB/PPNCl.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和试剂

CO<sub>2</sub>购于上海尤嘉利液氮有限公司, 纯度99.995%, 未经处理直接使用. CHO (≥98%)和VCHO (≥98%)购自Aladdin公司, 使用前在氮气氛围下用氯化钙干燥, 在氮气保护下经过减压回流蒸出使用. 松油烯(95%)和水芹烯(≥85%)购自

Macklin公司, 直接使用, 未作进一步纯化. 马来酸酐购自国药集团, 使用前减压升华后使用. 双(三苯基膦)亚胺氯化物(PPNCl, 98%)购于TCI公司, 使用前先溶解于二氯甲烷, 再在乙醚中结晶析出, 重复3次后的产物置于80 °C的烘箱中真空干燥12 h. 三乙基硼(TEB)的四氢呋喃(THF)溶液(1.0 mol/L)购自TCI公司, 直接使用, 未作进一步纯化.

## 1.2 实验仪器及测试

采用核磁氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )、碳谱( $^{13}\text{C-NMR}$ )、HSQC、DOSY表征共聚物的化学结构和共聚选择性. 其中 $^1\text{H-NMR}$ 使用Bruker公司Advance DMX 400 MHz仪器进行测试,  $^{13}\text{C-NMR}$ 、HSQC、DOSY, 使用Bruker公司AVANCE III 500 MHz仪器进行测试, 以氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )溶剂和参考峰.

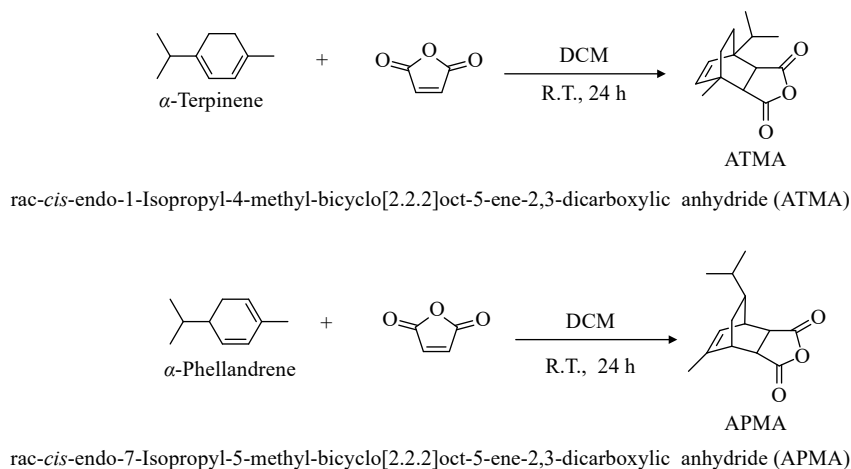
采用凝胶渗透色谱分析(GPC)测定共聚物的分子量及分布, 仪器型号为Waters1515, 以单分散聚苯乙烯(PS)为标样, 以四氢呋喃(THF)为洗脱剂, 测试温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 流速为 $1.0\text{ mL/min}$ , 样品浓度为 $0.3\text{ wt}\%\sim 0.5\text{ wt}\%$ .

采用热重分析法(TGA)测定共聚物的热分解温度, 仪器型号为TA Q50. 样品在氮气氛围下以

$10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速度从室温加热至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ . 取失重至95%时的温度作为初始热分解温度( $T_{d,5\%}$ ). 采用示差扫描量热法(DSC)测定共聚物的玻璃态转化温度( $T_g$ ), 仪器型号为TA Q200, 升温或降温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ . 数据取自第二次升温曲线.

采用椭圆仪测定共聚物的折光指数. 将共聚物溶于氯仿中, 浓度为 $5\text{ mg/mL}$ , 采用硅片作为基底, 在匀胶机上 $1500\text{ r/min}$ 下旋涂 $30\text{ s}$ , 将载有样品膜的硅片放在椭圆仪上测试, 膜厚为 $30\sim 60\text{ nm}$ . 椭圆仪在为 $300\sim 800\text{ nm}$ 波长范围对样品进行测试, 入射角设置为 $65^\circ\sim 75^\circ$ , 步长为 $5^\circ$ .

采用紫外-可见(UV-Vis)光谱(UV-2600i, 日本岛津公司)测量共聚物薄膜的光学透过率, 波长范围选择 $200\sim 800\text{ nm}$ .



Scheme 2 Synthesis of tricyclic anhydrides.

## 1.3 三元环状酸酐单体合成

### 1.3.1 ATMA的合成

在 $48\text{ mL}$ 耐压管中, 将马来酸酐( $3.3\text{ g}$ ,  $0.033\text{ mol}$ )溶于 $10\text{ mL}$ 二氯甲烷中, 再加入松油烯( $4.3\text{ g}$ ,  $0.03\text{ mol}$ ), 混合物立即变黄, 在室温下搅拌 $24\text{ h}$ . 通过旋转蒸发除去溶剂. 用体积分数15%乙酸乙酯/正己烷作为洗脱剂( $R_f=0.44$ )对粗混合物进行柱层析纯化, 得到白色固体 $5.1\text{ g}$ , 产率为69%. 该产物经正己烷重结晶进一步纯化, 在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥过夜, 随后在真空中升华2次.

### 1.3.2 APMA的合成

在 $48\text{ mL}$ 耐压管中, 将马来酸酐( $3.3\text{ g}$ ,  $0.033\text{ mol}$ )溶于 $10\text{ mL}$ 二氯甲烷中, 再加入松油烯( $4.8\text{ g}$ ,  $0.03\text{ mol}$ ), 在室温下搅拌 $24\text{ h}$ . 通过旋

转蒸发除去溶剂. 用体积分数20%乙酸乙酯/正己烷作为洗脱剂( $R_f=0.44$ )对粗混合物进行柱层析纯化, 得到白色固体 $4.2\text{ g}$ , 产率为57%. 该产物经正己烷重结晶进一步纯化, 得到白色针状固体, 在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥过夜, 随后在真空中升华2次.

### 1.3.3 共聚反应

将 $10\text{ mL}$ 高压反应釜在置于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 $4\text{ h}$ 后, 立即转移至手套箱中. 待冷却至室温后, 按以下步骤进行共聚反应. 以表1中条目1反应为例, 将PPNCl ( $5.74\text{ mg}$ ,  $0.01\text{ mmol}$ )、ATMA ( $0.468\text{ g}$ ,  $2.0\text{ mmol}$ )和CHO ( $1.0\text{ mL}$ ,  $10\text{ mmol}$ )依次加入反应釜中, 再加入 $1\text{ mL}$ 甲苯为溶剂, 最后加入TEB ( $10\text{ }\mu\text{L}$ ,  $0.01\text{ mmol}$ ), 密封后从手套箱中取出, 并压入 $\text{CO}_2$ 至釜内压力为 $2.0\text{ MPa}$ .

将反应釜置于 80 °C 的油浴中磁力搅拌反应 24 h. 反应结束后, 将反应器冷却至室温, 缓慢释放未反应的 CO<sub>2</sub>. 然后将粗产物溶解于 2 mL 二氯甲烷中充分溶解, 在滴入至过量乙醇中沉淀, 收集的产物在 45 °C 的真空条件下干燥至恒重.

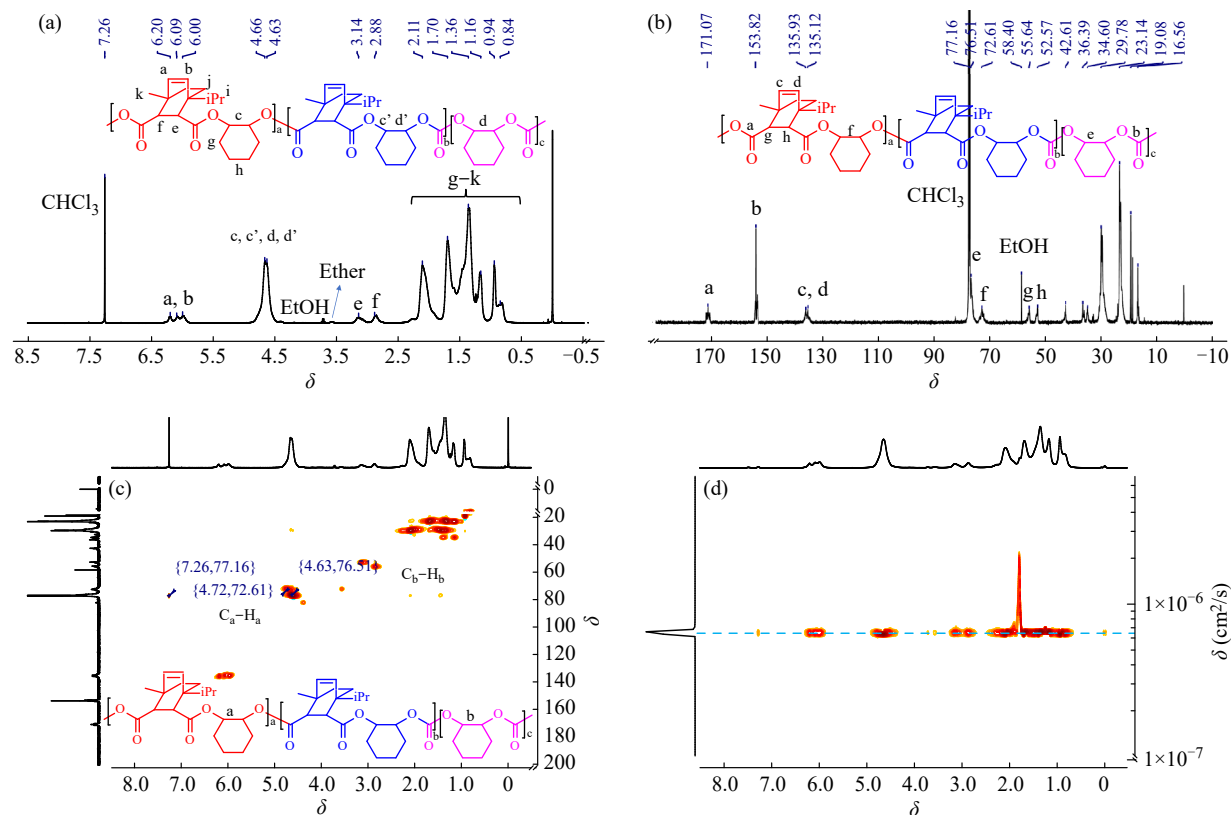
## 2 结果与讨论

### 2.1 CO<sub>2</sub>、CHO 和三元环状酸酐共聚反应

由 TEB 参与的 Lewis 酸碱对在催化二氧化碳/环氧化物共聚反应方面表现出高效率以及选择性<sup>[12,16]</sup>, 而 TEB/PPNCl 的组合在多种 Lewis 酸碱对中对催化环氧/酸酐共聚表现出最高的催化效率<sup>[41,42]</sup>, 因此选用 TEB/PPNCl 作为催化环氧/三元环状酸酐/CO<sub>2</sub> 三元共聚的催化剂. 在 80 °C 和初始 CO<sub>2</sub> 压力为 2.0 MPa 的条件下, 催化 CO<sub>2</sub>、CHO 与 ATMA 三元共聚, 投料摩尔比 CHO/ATMA/TEB/PPNCl 为 1000/200/1/1 (表 1, entry 1). 反应 24 h 后, 所得粗产物的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图表明 CHO 和酸酐转化率均 >99%. 同时发现不足 1% 的环状碳酸酯生成 ( $\delta=4.00$ ). 纯化后共聚物的 <sup>1</sup>H-NMR 谱

图(图 1(a))中,  $\delta=6.00\sim 6.20$  处归属于聚酯单元的双键质子信号峰,  $\delta=4.63$  处为与酯基或碳酸酯基相连的环己环的质子信号峰. 通过核磁积分面积比可知, 所得共聚物中的酯基和碳酸酯基的比例为 18/82, 组成比与 CHO/ATMA 投料比接近. 同时发现  $\delta=3.5$  附近的微弱质子信号峰, 可归属于聚醚段的生成, 含量小于 <1%. 核磁氢谱表征结果表明 TEB/PPNCl 体系对该共聚反应具有高选择性.

所得三元共聚物的 <sup>13</sup>C-NMR 谱图(图 1(b))中, 在  $\delta=171$  和 153 处的信号峰可分别归属于酯基和碳酸酯基的羰基碳. 在二维核磁共振谱图中, HSQC (图 1(c))中 (4.72, 72.61), (4.63, 76.51) 的信号分别对应与酯基相连的 C-H 相关信号以及与碳酸酯基相连的 C-H 相关信号. 三元共聚物的 DOSY 核磁共振谱中出现单一扩散系数(图 1(d)), 而三元环状酸酐/CHO 共聚物、CHO/CO<sub>2</sub> 共聚物等比例混合物则在 DOSY 核磁谱图上呈现 2 个扩散系数(电子支持信息图 S5), 表明所得共聚物不是聚酯和聚碳酸酯的共混物.



**Fig. 1** NMR spectra of terpolymer. (a) <sup>1</sup>H-NMR spectrum of CO<sub>2</sub>/CHO/ATMA copolymer (entry 1, Table 1); (b) <sup>13</sup>C-NMR spectrum of CO<sub>2</sub>/CHO/ATMA copolymer (entry 1, Table 1); (c) <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC spectrum of CO<sub>2</sub>/CHO/ATMA copolymer (entry 1, Table 1); (d) DOSY spectrum of CO<sub>2</sub>/CHO/ATMA copolymer.

以三元环状酸酐 APMA 代替 ATMA，在相同条件下进行三元共聚反应(表 1, entry 2)。共聚反应 24 h 后，CHO 和 APMA 均近完全转化为共聚物，环状碳酸酯与聚醚含量也均<1%，表明三元共聚具有优异的化学选择性。其酯基重复单元双键的特征峰位于  $\delta=5.59\sim 5.72$  处，计算得到共聚物中聚酯所占比例约为 18%。进一步利用  $^{13}\text{C}$ -NMR、HSQC 和 DOSY 核磁谱图确认了聚酯-聚碳酸酯共聚物的生成(电子支持信息图 S6~S9)。

GPC 结果表明，在固定的投料摩尔比(CHO/TA = 1000/200)和相同的催化条件下，采用 APMA 参与共聚时(表 1, entry 2)，所得共聚物的数均分子量达到了 22.1 kg/mol 高于同等条件下 ATMA 体系的 17.0 kg/mol (表 1, entry 1)。与此同时，APMA 体系还展现出更优异的聚合控制

性，其分子量分布( $\mathcal{D}$ )为 1.26，窄于 ATMA 体系的 1.35，推测可能是因为 APMA 单体中对应的二酸含量更低。采用 2 种三环酸酐参与共聚，所得共聚物的 GPC 曲线均呈现 2 个流出峰，这主要是体系中不可避免地微量水分存在，导致酸酐水解为相应二酸起到了双官能引发剂的作用，导致了产物分子量的降低并伴随着双峰 GPC 曲线<sup>[31]</sup>。动力学的 GPC 结果显示，分子量随反应时间的延长而逐渐增大，且均显示出较窄的分子量分布(1.17~1.30) (图 2(a))。当投料摩尔比为 CHO/酸酐/TEB/PPNCl = 2000/200/1/1 时(表 1, entries 3, 4)，同样条件反应 24 h 后，在  $\text{CO}_2/\text{CHO}/\text{APMA}$ 、 $\text{CO}_2/\text{CHO}/\text{ATMA}$  共聚体系的 CHO 转化率分别为 71% 和 57%，所得共聚物的数均分子量分别为 17.5 和 24.1 kg/mol。

**Table 1** Terpolymerization of  $\text{CO}_2$ , CHO and tricyclic anhydrides (TAs) catalyzed by TEB/PPNCl and thermal properties of the copolymers <sup>a</sup>.

Entry	TA	EP/TA (molar ratio)	EP Conv. <sup>b</sup> (%)	TA Conv. <sup>b</sup> (%)	CC <sup>b</sup> (%)	PE <sup>c</sup> (%)	PC <sup>c</sup> (%)	Polyether <sup>c</sup> (%)	$M_n$ <sup>d</sup> (kg/mol)	$\mathcal{D}$ <sup>d</sup>	$T_g$ <sup>e</sup> (°C)	$T_{d,5\%}$ <sup>f</sup> (°C)
1	ATMA	1000/200	>99	>99	0.7	18.3	81.0	0.7	17.0	1.35	111	212
2	APMA	1000/200	>99	>99	0.5	18.0	81.5	0.5	22.1	1.26	127	221
3	ATMA	2000/200	57	>99	0.4	15.0	83.8	1.2	17.5	1.34	112	N.D.
4	APMA	2000/200	71	>99	0.4	13.6	85.7	0.7	24.1	1.31	118	N.D.

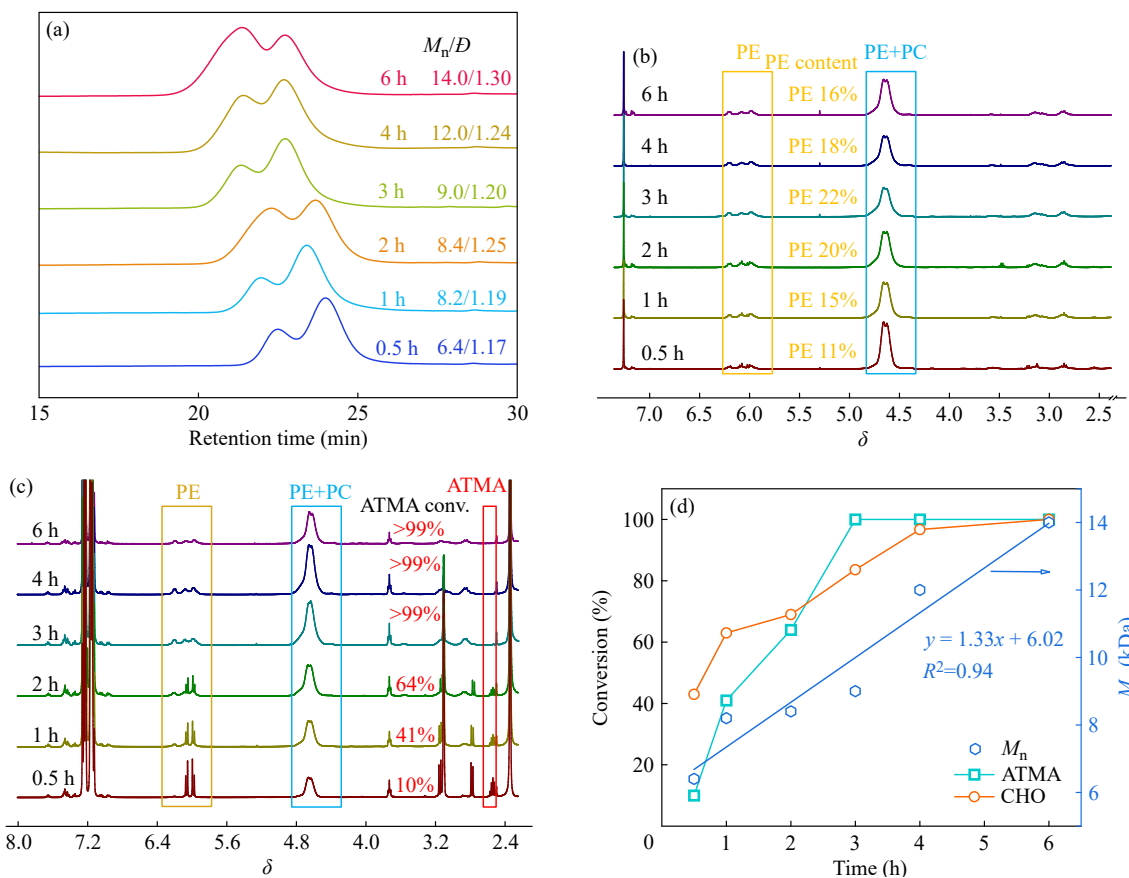
<sup>a</sup> All reactions were performed in 1.0 mL of toluene at 80 °C under 2.0 MPa of  $\text{CO}_2$  with TEB/PPNCl = 1/1 for 24 h unless otherwise stated; <sup>b</sup> Calculated by  $^1\text{H}$ -NMR spectra of the crude products; <sup>c</sup> Calculated by  $^1\text{H}$ -NMR of purified polymers based on the integral ratios of the characteristic peaks of ester and carbonate units; <sup>d</sup> Determined by GPC in THF at 40 °C relative to polystyrene standard; <sup>e</sup> Determined at second heating run by differential scanning calorimetry (DSC); <sup>f</sup> Tested by thermogravimetric analysis (TGA),  $T_{d,5\%}$ : 5% weight loss temperature; <sup>g</sup> N.D.: not determined.

为表征所得共聚物的序列结构，在 TEB/PPNCl=1、反应温度为 80 °C 的条件下，以  $\text{CO}_2/\text{CHO}/\text{ATMA}$  (CHO/ATMA 投料摩尔比为 250/50) 三元共聚为例研究其共聚动力学。对不同反应时间所得粗产物的结构进行  $^1\text{H}$ -NMR 表征。核磁结果显示，随反应时间从 0.5 h 到 3 h，ATMA 转化率从 10% 到 >99% (图 2(b))，粗产物的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图，即酸酐在前期基本完全反应。共聚物的聚酯链节占比从 11% 增加至 22%，相应的由  $\text{CO}_2$  与 CHO 共聚生成的聚碳酸酯链节占比从 89% 减至 78% (图 2(c))，纯化产物的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图。所得共聚物是以聚碳酸酯为主的无规共聚物。随着反应时间从 3 h 增加至 6 h，CHO 的转化率 >99%，共聚物的聚酯链节占比从 22% 减少至 16%，而聚碳酸酯链节占比从 78% 增加至 84% (图 2(d))。由于

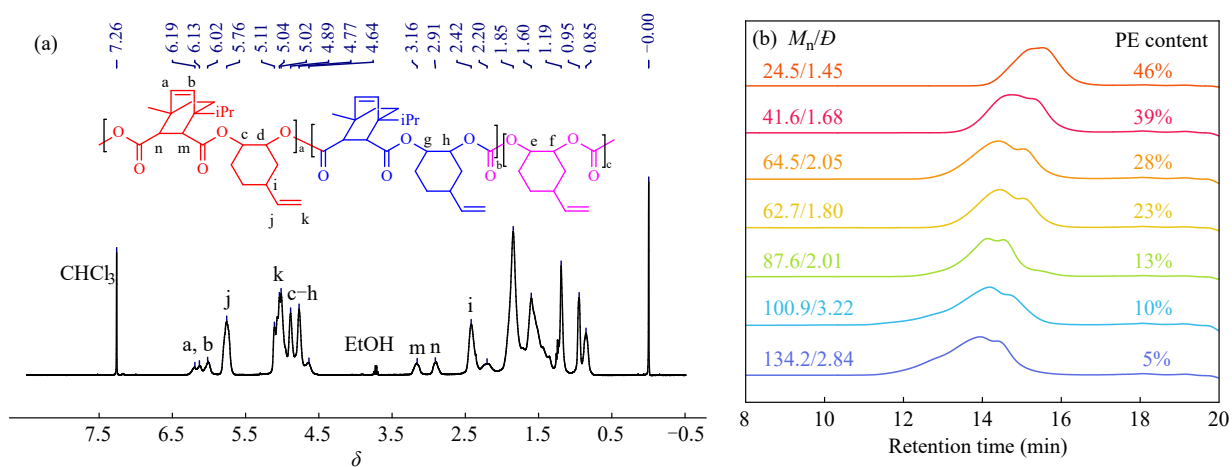
GPC 结果显示数均分子量逐渐增加(图 2(a)和 2(d))，故所得共聚物的后半部分主要是聚碳酸酯。因此在 CHO/ATMA 投料摩尔比为 5/1 的情形下，所得三元共聚物在统计上前一段是以聚酯和聚碳酸酯的无规共聚物，后一段主要为聚碳酸酯。

## 2.2 $\text{CO}_2$ 、VCHO 和三元环状酸酐共聚反应

采用乙烯基环氧环己烷(VCHO)代替 CHO，与  $\text{CO}_2$ 、三环酸酐进行三元共聚，共聚结果见表 2。当 VCHO/ATMA(APMA)/TEB/PPNCl 的投料摩尔比为 1000/200/1/1，初始  $\text{CO}_2$  为 2.0 MPa (表 2, entries 1 和 2)，反应时间为 24 h，三环酸酐和 VCHO 的转化率均达到 99% 以上。与 CHO 相比，VCHO 参与的共聚呈现更好的选择性，虽然仍有少量相应的环状碳酸酯生成，但在  $\delta=3.5$



**Fig. 2** (a) GPC traces the  $\text{CO}_2/\text{CHO}/\text{ATMA}$  copolymer sampled at different reaction time; (b) The stacked  $^1\text{H-NMR}$  spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) of the crude  $\text{CO}_2/\text{CHO}/\text{ATMA}$  products sampled at different reaction time; (c) The stacked  $^1\text{H-NMR}$  spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) of the purified  $\text{CO}_2/\text{CHO}/\text{ATMA}$  terpolymers at different reaction time; (d) The plots of CHO and ATMA conversion versus time based on  $^1\text{H-NMR}$  result of the polymerization of  $\text{CO}_2/\text{CHO}/\text{ATMA}$ .



**Fig. 3** (a)  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of  $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{ATMA}$  copolymer (entry 1, Table 2); (b) GPC traces of  $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{ATMA}$  copolymer with different feed ratios.

附近几乎观察不到属于聚醚的信号峰(图3(a)).

$\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{ATMA}$  (APMA)共聚所得的产物的GPC曲线同样呈现出2个流出峰(图3(b)).且GPC结果显示在分子量部分存在明显的拖尾现象,随着VCHO投料比的增加,分子量分布

愈宽,拖尾愈明显.因产物溶解性较好,可能是侧基双键引起了扩链反应或支化,从而导致分子量分布变宽.当投料比为1000/200时, $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{ATMA}$ 和 $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{ATMA}$ 共聚物的数均分子量分别高达62.7和100.7 kg/mol,分子量

分布分别为1.80和2.95(表2, entries 1, 2). 而当VCHO与三环酸酐的投料比为2000/200时(表2, entries 4, 10). ATMA与VCHO可在24 h内完全转化, 产物 $M_n$ 达100.9 kg/mol, 而对于 $\text{CO}_2$ /VCHO/APMA共聚体系, APMA全部转化, 但VCHO转化率为89%, 产物 $M_n=93.2$  kg/mol. 可见在同样投料比下, 相较于CHO, VCHO参与的三元共聚反应特别是三环酸酐用量较少的情形下, 更易获得高分子量的聚酯-聚碳酸酯共聚物. 其原因可能是VCHO中环己二醇含量极低的原因. 在CHO与 $\text{CO}_2$ 共聚体系中, 产物分子量难以提高的关键原因是难以除去的环己二醇容易发生链转移的缘故<sup>[12]</sup>. 采用不同投料比成功生成了聚酯与

聚碳酸酯比例不同的共聚物, 且大部分反应在24 h内实现单体的基本转化(>99%), 得到的聚酯-聚碳酸酯共聚物中聚酯/聚碳酸酯比例基本符合投料比, 这表明, 可以通过选择合适的投料比来调控共聚物的组成及性能. 对于VCHO体系, 增加单体对催化剂的比例是提高分子量的有效手段. 如VCHO/ATMA/ $\text{CO}_2$ 共聚中, 当EP/Cat比从1000增至2000时,  $M_n$ 从62.7 kg/mol显著跃升至100.9 kg/mol和134.2 kg/mol(表2, entries 1, 3~5), 这一增长在VCHO/APMA/ $\text{CO}_2$ 共聚中同样有所体现(表2, entries 2, 9~11). 这表明VCHO体系远高于CHO体系的链增长持续性, 使其能够有效构建超高分子量(>10 kg/mol)的产物.

**Table 2** Terpolymerization of  $\text{CO}_2$ , VCHO and TAs catalyzed by TEB/PPNCl and thermal properties of the copolymers <sup>a</sup>.

Entry	TA	EP/TA (molar ratio)	EP Conv. <sup>b</sup> (%)	TA Conv. <sup>b</sup> (%)	CC <sup>b</sup> (%)	PE <sup>c</sup> (%)	PC <sup>c</sup> (%)	$M_n$ <sup>d</sup> (kg/mol)	$D$ <sup>d</sup>	$T_g$ <sup>e</sup> (°C)	$T_{d,5\%}$ <sup>f</sup> (°C)
1	ATMA	1000/200	>99	>99	0.7	23.4	76.6	62.7	1.80	129	274
2	APMA	1000/200	>99	>99	0.2	21.2	78.8	107.0	2.95	124	261
3	ATMA	2000/100	98	>99	0.4	5.4	94.6	134.2	2.84	118	245
4	ATMA	2000/200	>99	>99	0.4	10.5	89.5	100.9	3.22	122	271
5	ATMA	1500/200	>99	>99	0.1	12.8	87.2	87.6	2.01	123	270
6	ATMA	1000/300	>99	>99	0.8	28.4	71.6	64.5	2.05	131	263
7	ATMA	1000/400	>99	>99	1.1	38.8	61.2	41.6	1.68	138	281
8	ATMA	1000/600	86	>99	1.1	45.8	54.2	24.5	1.45	142	284
9	APMA	2000/100	95	>99	0.4	5.8	94.2	148.6	2.19	119	270
10	APMA	2000/200	89	>99	0.1	16.4	83.6	93.2	2.51	114	256
11	APMA	1500/200	95	>99	0.5	14.1	85.9	71.8	1.91	122	219
12	APMA	1000/400	>99	>99	0.1	41.0	59.0	56.9	1.77	126	263
13	APMA	1000/600	>99	>99	0.1	59.5	49.5	62.0	1.87	139	272

<sup>a</sup> All reactions were performed in 1 mL toluene at 80 °C under 2.0 MPa of  $\text{CO}_2$  with TEB/PPNCl = 1/1 for 24 h unless otherwise stated; <sup>b</sup> Calculated by <sup>1</sup>H-NMR of crude products; <sup>c</sup> Calculated by <sup>1</sup>H-NMR of the purified polymers based on the integral area ratios of the characteristic peaks of the ester and carbonate units; <sup>d</sup> Determined by GPC in THF at 40 °C relatives to polystyrene standard; <sup>e</sup> Determined at second heating run by differential scanning calorimetry (DSC); <sup>f</sup> Tested by thermogravimetric analysis (TGA),  $T_{d,5\%}$ : 5% weight loss temperature.

随ATMA占比增加, 分子量呈现明显的下降趋势. 如在摩尔比1000/200/1/1时 $M_n=62.7$  kg/mol, 而增加到1000/600/1/1时则降至24.5 kg/mol(表2, entries 1、6~8). 对于APMA, 分子量也会随酸酐占比提升而下降, 但即使是高酸酐投料摩尔比下 $M_n$ 也保持在56 kg/mol以上(表2, entries 2、12、13), 这推测同样是因为APMA单体中对应的二酸含量更低的原因.

### 2.3 聚合物的热性能

采用TGA以及DSC表征了所得共聚物的热

性能, 结果如表2所示. 如图4所示, DSC曲线中观察到单一的玻璃化转变温度( $T_g$ ), 符合无规共聚物的特性, 且未见熔点, 这表明EP/AH/ $\text{CO}_2$ 共聚物为无定形态. 对比发现, CHO系列共聚物(表1, entries 1~4)的 $T_g$ 值为111~127 °C, 其初始热分解温度 $T_{d,5\%}$ 值为212~221 °C. 而VCHO系列共聚物具有更优异的热稳定性, 其 $T_{d,5\%}$ 为245~284 °C. 对于VCHO系列共聚物,  $T_g$ 随投料比中大环酸酐比例的增加而增大. 如对于 $\text{CO}_2$ /VCHO/ATMA共聚物, 当聚酯含量从5.4%增加到45.8%

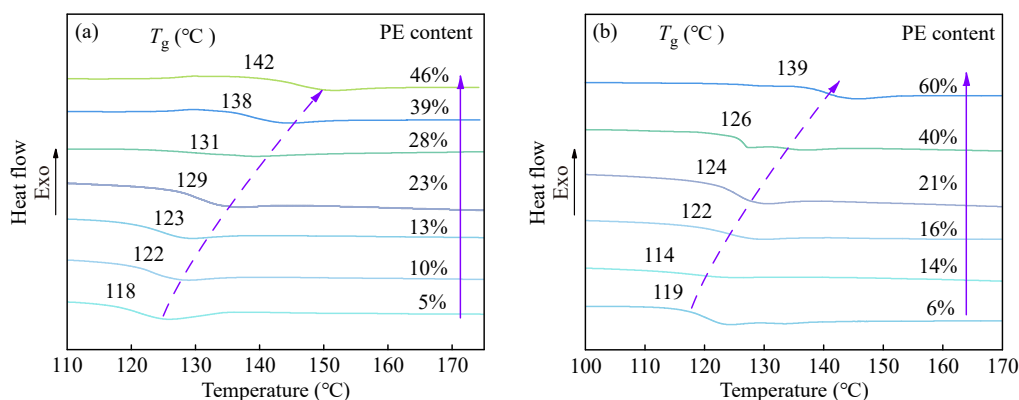


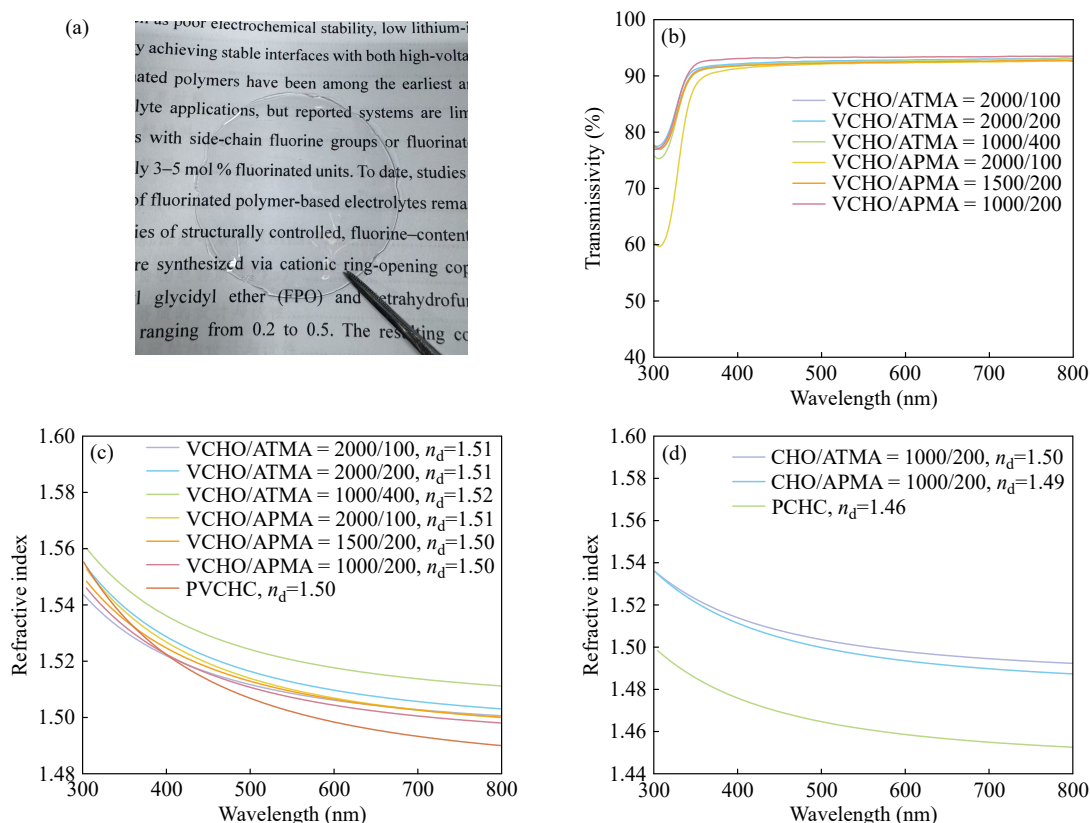
Fig. 4 (a) DSC curves of the products from terpolymerization of  $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{ATMA}$  with different molar ratio at the second heating run; (b) DSC curves of the products from terpolymerization of  $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{APMA}$  with different molar ratios at the second heating run.

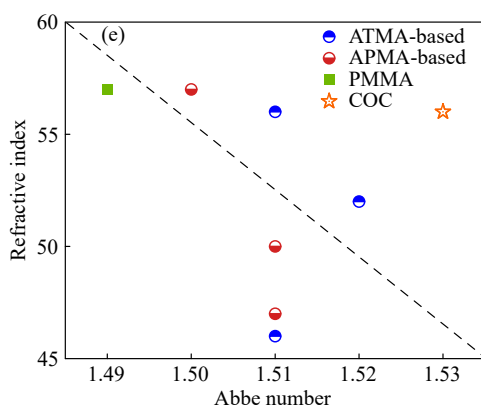
时,  $T_g$  值从  $118^\circ\text{C}$  增加至  $142^\circ\text{C}$  (entries 1, 3~8, 表2). 对于  $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{APMA}$  共聚物的  $T_g$  值最高可达  $139^\circ\text{C}$ . 三元共聚物的高  $T_g$  可归因于三环酸酐较大的刚性三环结构有效抑制了链段的热运动.

## 2.4 聚合物的光学性能

通过溶液浇铸法将部分 VCHO 基共聚物制备成了薄膜, 如图 5(a) 所示. 通过紫外可见-分光光度计测得所制备的共聚物薄膜在可见光范围内具有高达 91% 以上的透光率(图 5(b)). 进一步利用椭

圆偏振光谱仪表征了部分共聚物的折光指数  $n_d$  和阿贝数  $V_d$ , 结果见表 3. 测得 VCHO 基三元共聚物的折光指数均分布在  $1.50\sim 1.52$  之间(图 5(c)), 阿贝数在  $47\sim 57$  之间(表 3, entries 1~6). CHO 基三元共聚物同样有着较为优异的光学性能, 其折光指数为  $1.49\sim 1.50$  (图 5(d)), 阿贝数在  $49\sim 56$  之间(表 3, entries 7 和 8). 通过与二元共聚物的对比, 可以清晰揭示三元环状酸酐对光学性能的调控作用: 与  $\text{CO}_2/\text{CHO}$  二元共聚产物 PCHC (表 3, entry 9,  $n_d=1.46$ ,  $V_d=48$ ) 相比, 三元共聚产物在





**Fig. 5** (a) Films obtained by drop casting method; (b) UV-Vis spectra of the products from terpolymerization of  $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{ATMA}$  or  $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{APMA}$  with a light wavelength from 300 nm to 800 nm; (c) The refractive indexes of the VCHO-based copolymer; (d) The refractive indexes of the CHO-based copolymer; (e) Refractive indices and Abbe numbers of the products from terpolymerization of  $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{ATMA}$  or  $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{APMA}$  with different molar ratios, and commercial optical resins: cyclic olefin copolymer (COC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA).

**Table 3** Optical properties of the  $\text{CO}_2/\text{EP}/\text{TA}$  copolymers, PCHC, and PVCHC <sup>a</sup>.

entry	EP	TA	EP/TA (molar ratio)	PE <sup>c</sup> (%)	PC <sup>c</sup> (%)	$n_d$ <sup>d</sup>	$V_d$ <sup>d</sup>
1	VCHO	ATMA	2000/100	5.4	94.6	1.51	56
2	VCHO	ATMA	2000/200	10.5	89.5	1.51	46
3	VCHO	ATMA	1000/400	38.8	61.2	1.52	52
4	VCHO	APMA	2000/100	5.8	94.2	1.51	47
5	VCHO	APMA	1500/200	14.1	85.9	1.51	50
6	VCHO	APMA	1000/200	21.2	78.8	1.50	57
7	CHO	ATMA	1000/200	18.3	81.7	1.50	56
8	CHO	APMA	1000/200	18.0	82.0	1.49	49
9	CHO <sup>b</sup>	-	-	-	100	1.46	48
10	VCHO <sup>c</sup>	-	-	-	100	1.50	38

<sup>a</sup> PCHC is the copolymer of  $\text{CO}_2/\text{CHO}$ , PCHC is the copolymer of  $\text{CO}_2/\text{VCHO}$ ; <sup>b</sup> Copolymer of  $\text{CO}_2/\text{CHO}$  catalyzed by TEB/PPNCl at 80 °C under 2.0 MPa of  $\text{CO}_2$ , CHO/TEB/PPNCl = 500/1/1; <sup>c</sup> Copolymer of  $\text{CO}_2/\text{VCHO}$  catalyzed by TEB/PPNCl at 80 °C under 2.0 MPa of  $\text{CO}_2$ , VCHO/TEB/PPNCl=1000/1/1; <sup>d</sup> The refractive index,  $V_d$  is the Abbe number, determined by spectroscopic ellipsometer,  $V_d$  was calculated by  $(n_d - 1)/(n_F - n_C)$ , where  $n_C$ ,  $n_d$ , and  $n_F$  are the refractive indexes of the polymer film at 656.3, 587.6, and 486.1 nm, respectively.

保持高阿贝数的基础上，实现了折光指数的显著提升。而在VCHO体系中，尽管 $\text{CO}_2/\text{VCHO}$ 二元产物PVCHC凭借双键获得了较高的折光指数(1.50)，阿贝数为38(表3, entry 10)。相比之下，引入三环酸酐后的三元体系成功将阿贝数成功提升至47以上。这一改善归因于三环酸酐单体独特的结构特性：环烷烃结构较高的摩尔折射度贡献了高折光指数，同时，环烷烃的存在也稀释了双键极化率对色散的影响，从而克服了传统光学塑料中高折射率与高阿贝数难以兼得的矛盾<sup>[2]</sup>。共聚物光学性能不亚于市售PMMA材料<sup>[43]</sup> ( $n_d=1.49$ ,  $V_d=55\sim 58$ )，其中最优越的(表2, entries 1

和3)的光学性能接近COC材料<sup>[43]</sup> ( $n_d=1.53$ ,  $V_d=56$ ) (图5(e))。

### 3 结论

利用TEB/PPNCl为双组份催化剂，催化三环酸酐/环氧/ $\text{CO}_2$ “一锅”三元共聚，得到了一系列新结构聚(酯-碳酸酯)共聚物。该反应可在相对温和条件下进行，且可以轻松获得高分子量。其中 $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{ATMA}$ 三元共聚物的数均分子量高达134.2 kg/mol，而 $\text{CO}_2/\text{VCHO}/\text{APMA}$ 三元共聚物的数均分子量高达148.2 kg/mol。通过改变VCHO/AH投料摩尔比，所得产物的玻璃化转

变温度范围为 114~142 °C, 热分解温度高于 219 °C. 所得共聚物为无定形态, 具有较优的光学性能, 透光率为 91%, 折射率为 1.50~1.52, 阿贝数为 46~57, 光学性能介于 PMMA 和 COC

之间. 本研究开发了一种全新的具有优异光学功能的含氧高分子材料合成路径, 为合成新型光学材料提供了新的参考.

## REFERENCES

- 1 Luo, C. Y.; Zuo, J. D.; Yuan, Y. C.; Lin, X. C.; Lin, F.; Zhao, J. Q. Preparation and properties of a high refractive index optical resin prepared *via* click chemistry method. *Opt. Mater. Express*, **2015**, 5(3), 462.
- 2 Higashihara, T.; Ueda, M. Recent progress in high refractive index polymers. *Macromolecules*, **2015**, 48(7), 1915–1929.
- 3 Malallah, R.; Li, H. Y.; Kelly, D. P.; Healy, J. J.; Sheridan, J. T. A review of hologram storage and self-written waveguides formation in photopolymer media. *Polymers*, **2017**, 9(8), 337.
- 4 Camposo, A.; Persano, L.; Farsari, M.; Pisignano, D. Additive manufacturing: applications and directions in photonics and optoelectronics. *Adv. Opt. Mater.*, **2019**, 7(1), 1800419.
- 5 Kozhevnikov, V. S.; Ponomarev, R. S.; Shmyrova, A. I. The technology for manufacturing a lensed optical fiber using optical resin. *Instrum. Exp. Technol.*, **2022**, 65(6), 924–933.
- 6 Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.*, **1969**, 7(4), 287–292.
- 7 Zhang, X. H.; Chen, S.; Wu, X. M.; Sun, X. K.; Liu, F.; Qi, G. R. Highly active double metal cyanide complexes: effect of central metal and ligand on reaction of epoxide/CO<sub>2</sub>. *Chin. Chem. Lett.*, **2007**, 18(7), 887–890.
- 8 Huang, Y. J.; Zhang, X. H.; Hua, Z. J.; Qi, G. R. Calcium chloride doped zinc-cobalt metal-cyanide complex: unexpected highly activity towards ring-opening polymerization of propylene oxide. *Chin. Chem. Lett.*, **2010**, 21(8), 897–901.
- 9 Darensbourg, D. J.; Wilson, S. J. What's new with CO<sub>2</sub>? Recent advances in its copolymerization with oxiranes. *Green Chem.*, **2012**, 14(10), 2665.
- 10 Wei, R. J.; Zhang, X. H.; Du, B. Y.; Fan, Z. Q.; Qi, G. R. Synthesis of bis(cyclic carbonate) and propylene carbonate *via* a one-pot coupling reaction of CO<sub>2</sub>, bisepoxide and propylene oxide. *RSC Adv.*, **2013**, 3(38), 17307–17313.
- 11 Wei, R. J.; Zhang, X. H.; Du, B. Y.; Fan, Z. Q.; Qi, G. R. Selective production of poly(carbonate-co-ether) over cyclic carbonate for epichlorohydrin and CO<sub>2</sub> copolymerization *via* heterogeneous catalysis of Zn-Co (III) double metal cyanide complex. *Polymer*, **2013**, 54(23), 6357–6362.
- 12 Zhang, D. Y.; Boopathi, S. K.; Hadjichristidis, N.; Gnanou, Y.; Feng, X. S. Metal-free alternating copolymerization of CO<sub>2</sub> with epoxides: fulfilling “green” synthesis and activity. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(35), 11117–11120.
- 13 Trott, G.; Saini, P. K.; Williams, C. K. Catalysts for CO<sub>2</sub>/epoxide ring-opening copolymerization. *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **2016**, 374(2061), 20150085.
- 14 Li, Y.; Zhang, Y. Y.; Hu, L. F.; Zhang, X. H.; Du, B. Y.; Xu, J. T. Carbon dioxide-based copolymers with various architectures. *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 82, 120–157.
- 15 Wang, Y.; Zhang, J. Y.; Yang, J. L.; Zhang, H. K.; Kiriratnikom, J.; Zhang, C. J.; Chen, K. L.; Cao, X. H.; Hu, L. F.; Zhang, X. H.; Tang, B. Z. Highly selective and productive synthesis of a carbon dioxide-based copolymer upon zwitterionic growth. *Macromolecules*, **2021**, 54(5), 2178–2186.
- 16 Zhang, C. J.; Geng, X. W.; Zhang, X. H.; Gnanou, Y.; Feng, X. S. Alkyl borane-mediated metal-free ring-opening (co)polymerizations of oxygenated monomers. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 136, 101644.
- 17 Xia, Y. N.; Zhang, C. J.; Wang, Y.; Liu, S. J.; Zhang, X. H. From oxygenated monomers to well-defined low-carbon polymers. *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(1), 108860.
- 18 Liu, Y. F.; Huang, K. L.; Peng, D. M.; Wu, H. Synthesis, characterization and hydrolysis of an aliphatic polycarbonate by terpolymerization of carbon dioxide, propylene oxide and maleic anhydride. *Polymer*, **2006**, 47(26), 8453–8461.
- 19 Jeske, R.; Rowley, J.; Coates, G. Pre-rate-determining selectivity in the terpolymerization of epoxides, cyclic anhydrides, and CO<sub>2</sub>: a one-step route to diblock copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(32), 6041–6044.
- 20 Huijser, S.; HosseiniNejad, E.; Sablong, R.; de Jong, C.; Koning, C. E.; Duchateau, R. Ring-opening co- and terpolymerization of an alicyclic oxirane with carboxylic acid anhydrides and CO<sub>2</sub> in the presence of chromium porphyrinato and salen catalysts. *Macromolecules*, **2011**, 44(5), 1132–1139.

- 21 Darensbourg, D. J.; Poland, R. R.; Escobedo, C. Kinetic studies of the alternating copolymerization of cyclic acid anhydrides and epoxides, and the terpolymerization of cyclic acid anhydrides, epoxides, and CO<sub>2</sub> catalyzed by (salen)CrIII. *Macromolecules*, **2012**, 45(5), 2242–2248.
- 22 Jeon, J. Y.; Eo, S. C.; Varghese, J. K.; Lee, B. Y. Copolymerization and terpolymerization of carbon dioxide/propylene oxide/phthalic anhydride using a (salen)Co(III) complex tethering four quaternary ammonium salts. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014**, 10, 1787–1795.
- 23 Duan, Z. Y.; Wang, X. Y.; Gao, Q.; Zhang, L.; Liu, B. Y.; Kim, I. Highly active bifunctional cobalt-salen complexes for the synthesis of poly(ester-block-carbonate) copolymer *via* terpolymerization of carbon dioxide, propylene oxide, and norbornene anhydride isomer: roles of anhydride conformation consideration. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2014**, 52(6), 789–795.
- 24 Thevenon, A.; Garden, J. A.; White, A. J. P.; Williams, C. K. Dinuclear zinc salen catalysts for the ring opening copolymerization of epoxides and carbon dioxide or anhydrides. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(24), 11906–11915.
- 25 Han, B.; Liu, B. Y.; Ding, H. N.; Duan, Z. Y.; Wang, X. H.; Theato, P. CO<sub>2</sub>-tuned sequential synthesis of stereoblock copolymers comprising a stereoregularity-adjustable polyester block and an atactic CO<sub>2</sub>-based polycarbonate block. *Macromolecules*, **2017**, 50(23), 9207–9215.
- 26 Lamparelli, D. H.; Capacchione, C. Terpolymerization of CO<sub>2</sub> with epoxides and cyclic organic anhydrides or cyclic esters. *Catalysts*, **2021**, 11(8), 961.
- 27 Niknam, F.; Buonerba, A.; Grassi, A.; Capacchione, C. Ring opening copolymerization of epoxides with CO<sub>2</sub> and organic anhydrides promoted by dinuclear [OSSO]-type metal complexes. *ChemCatChem*, **2024**, 16(13), e202400011.
- 28 Suresh, L.; Zwettler, K.; Törnroos, K. W.; Le, W.; Marcolini, B.; Frache, G.; Le Roux, E. N-heterocyclic carbene-based group 4 catalysts for the terpolymerization of cyclohexene oxide and cyclic anhydrides with CO<sub>2</sub>. *ACS Org. Inorg. Au*, **2025**, 5(3), 171–180.
- 29 Hu, L. F.; Zhang, C. J.; Wu, H. L.; Yang, J. L.; Liu, B.; Duan, H. Y.; Zhang, X. H. Highly active organic lewis pairs for the copolymerization of epoxides with cyclic anhydrides: metal-free access to well-defined aliphatic polyesters. *Macromolecules*, **2018**, 51(8), 3126–3134.
- 30 Zhang, J. B.; Wang, L. B.; Liu, S. F.; Kang, X. H.; Li, Z. B. A lewis pair as organocatalyst for one-pot synthesis of block copolymers from a mixture of epoxide, anhydride, and CO<sub>2</sub>. *Macromolecules*, **2021**, 54(2), 763–772.
- 31 Ye, S. X.; Wang, W. J.; Liang, J. X.; Wang, S. J.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Metal-free approach for a one-pot construction of biodegradable block copolymers from epoxides, phthalic anhydride, and CO<sub>2</sub>. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8(48), 17860–17867.
- 32 Chidara, V. K.; Boopathi, S. K.; Hadjichristidis, N.; Gnanou, Y.; Feng, X. S. Triethylborane-assisted synthesis of random and block poly(ester-carbonate)s through one-pot terpolymerization of epoxides, CO<sub>2</sub>, and cyclic anhydrides. *Macromolecules*, **2021**, 54(6), 2711–2719.
- 33 Liu, S. F.; Ren, C. L.; Zhao, N.; Shen, Y.; Li, Z. B. Phosphazene bases as organocatalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(24), 1800485.
- 34 Liang, J. X.; Ye, S. X.; Wang, S. Y.; Wang, S. J.; Han, D. M.; Huang, S.; Huang, Z. H.; Liu, W.; Xiao, M.; Sun, L. Y.; Meng, Y. Z. Biodegradable copolymers from CO<sub>2</sub>, epoxides, and anhydrides catalyzed by organoborane/tertiary amine pairs: high selectivity and productivity. *Macromolecules*, **2022**, 55(14), 6120–6130.
- 35 Zhao, M. J.; Zhu, S. S.; Zhang, G. C.; Wang, Y.; Liao, Y. G.; Xu, J.; Zhou, X. P.; Xie, X. L. One-step synthesis of linear and hyperbranched CO<sub>2</sub>-based block copolymers *via* organocatalytic switchable polymerization. *Macromolecules*, **2023**, 56(6), 2379–2387.
- 36 Huang, Q.; Wang, W. Z.; Liu, S.; Jia, X. G.; Xia, L.; Qin, F. L.; Wang, Q.; Liu, Y.; Li, H. J. Green fabrication of carbon dioxide-based polycarbonates with durable antimicrobial properties and UV resistance. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 477, 147107.
- 37 Ma, Y. K.; Wang, Z. H.; Jiang, L. H.; Zhang, J. B.; Ren, C. L.; Kou, X. H.; Liu, S. F.; Li, Z. B. Bulky phosphazanium salt controlling chemoselective terpolymerization of epoxide, anhydride and CO<sub>2</sub>: from well-defined block to truly random copolymers. *Angew. Chem.*, **2025**, 137(4), e202416104.
- 38 Wang, Z. H.; Ma, Y. K.; Zhang, J. B.; Liu, S. F.; Li, Z. B. Binary catalyst manipulating the sequences of poly(ester-carbonate) copolymers in metal-free terpolymerization of epoxide, anhydride, and CO<sub>2</sub>. *Precis. Chem.*, **2025**, 3(1), 35–42.
- 39 Zhang, J. B.; Wang, Z. H.; Liu, S. F.; Li, Z. B. Terpolymerization of epoxides, anhydrides, and CO<sub>2</sub> Using binary metal-free catalysts. *Acc. Mater. Res.*, **2026**, 7(1), 100–116.

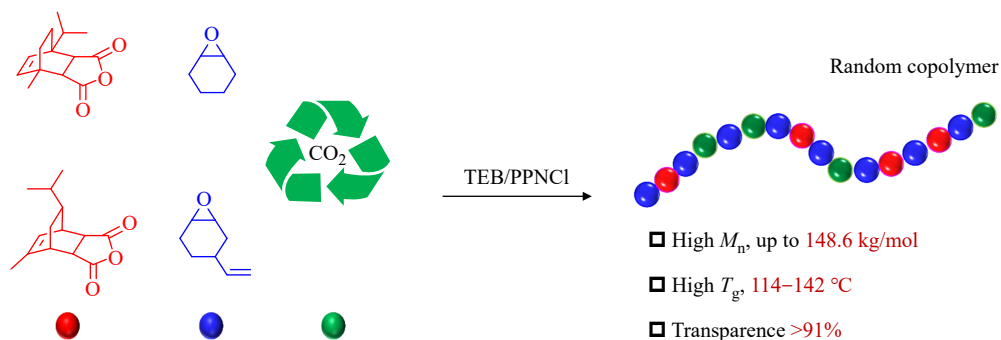
- 40 Sanford, M. J.; Peña Carrodegua, L.; Van Zee, N. J.; Kleij, A. W.; Coates, G. W. Alternating copolymerization of propylene oxide and cyclohexene oxide with tricyclic anhydrides: access to partially renewable aliphatic polyesters with high glass transition temperatures. *Macromolecules*, **2016**, 49(17), 6394–6400.
- 41 Kummari, A.; Pappuru, S.; Chakraborty, D. Fully alternating and regioselective ring-opening copolymerization of phthalic anhydride with epoxides using highly active metal-free Lewis pairs as a catalyst. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(29), 4052–4062.
- 42 Ji, H. Y.; Chen, X. L.; Wang, B.; Pan, L.; Li, Y. S. Metal-free, regioselective and stereoregular alternating copolymerization of monosubstituted epoxides and tricyclic anhydrides. *Green Chem.*, **2018**, 20(17), 3963–3973.
- 43 Khanarian, G. Optical properties of cyclic olefin copolymers. *Opt. Eng.*, **2001**, 40(6), 1024.

## Research Article

## Organocatalytic Copolymerization of CO<sub>2</sub>, Epoxides, and Tricyclic Anhydrides for High-transparency Optical Resins

Yan-bing Lu, Wei Huang, Yu-min Zou, Yi-xin Zhang, Xiong Liu, Xiang Li,  
Cheng-jian Zhang\*, Xing-hong Zhang\*

**Abstract** High-performance optical resins are increasingly vital for advanced applications such as high-definition lenses and optoelectronic devices, yet simultaneously achieving high refractive index and high Abbe number remains a significant challenge. This study presents a metal-free, one-pot terpolymerization strategy to synthesize random poly(ester-carbonate)s from CO<sub>2</sub>, epoxides (cyclohexene oxide or vinyl cyclohexene oxide), and bio-based tricyclic anhydrides using a triethylborane (TEB)/bis(triphenylphosphine) iminium chloride (PPNCl) Lewis pair catalyst system. The resulting copolymers exhibit a high number-average molecular weight ( $M_n$ ) of up to 148.6 kg/mol. By adjusting the epoxide/anhydride feed ratio, the glass transition temperature ( $T_g$ ) can be tuned from 114 °C to 142 °C, with thermal decomposition temperatures exceeding 219 °C. Notably, the incorporation of the rigid, saturated tricyclic skeleton enables the resins to achieve a high refractive index ( $n_d=1.50-1.52$ ) while maintaining a high Abbe number ( $V_d=46-57$ ), overcoming the trade-off typically found in organic optical materials. The films prepared *via* drop-casting demonstrate excellent transparency (>91%). This work provides a green, efficient pathway for developing high-performance, metal-free optical materials with superior thermal and optical properties.



**Keywords** Tricyclic anhydride; Terpolymerization; Poly(ester-carbonate); Metal-free catalysis; High refractive index; High Abbe number

\* Corresponding authors: Cheng-jian Zhang, E-mail: chengjian.zhang@zju.edu.cn

Xing-hong Zhang, E-mail: xhzhang@zju.edu.cn