

· 研究论文 ·

新型高性能环烯烃光学树脂的制备与性能研究

丁营利 高欢 潘莉* 李悦生

(天津大学材料科学与工程学院 天津 300350)

摘要 随着高端光学器件的快速发展,对传统商业化环烯烃聚合物(COPs)提出了更高的性能与功能型要求.本研究设计并合成了一类兼具低折射率且界面性能(疏水性)可调的高玻璃化转变温度(T_g)的功能型环烯烃聚合物.通过开环易位聚合(ROMP)及后续氢化处理,将含冰片结构的降冰片烯衍生物与含氟四环十二烯衍生物进行共聚,实现了氟含量在7.3 wt%~25.1 wt%的范围内可调.环烯烃聚合物体系在589 nm波长处的折射率($n_{589\text{nm}}$)为1.4789~1.5121,阿贝数超过59,在可见光至近紫外区域均具备优异透光性.同时,材料还展现出优异的热稳定性($T_g > 100\text{ }^\circ\text{C}$,热分解温度($T_{d,5\%}$) $> 246\text{ }^\circ\text{C}$),良好的力学性能、成膜性及宽热加工窗口($T_{d,5\%} - T_g > 143\text{ }^\circ\text{C}$).此外,通过调节共聚物中功能单体的组成,材料在保持高透明性和无定形结构同时,还实现了界面性能(疏水性)随氟含量线性可调的特性.得益于氟原子和冰片结构的引入,该材料在医用光学镜头的抗生物污染等领域也表现出潜在的应用价值.

关键词 环烯烃聚合物;含氟聚合物;界面性能可调;低折光

引用: 丁营利,高欢,潘莉,李悦生.新型高性能环烯烃光学树脂的制备与性能研究.高分子学报,2026,57(3),742-753.

Citation: Ding, Y. L.; Gao, H.; Pan, L.; Li, Y. S. Preparation and performance study of novel high-performance cycloolefin optical resins. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(3), 742-753.

环烯烃聚合物(cycloolefin polymers, COPs)是一类由环烯烃单体通过开环易位聚合(ring-opening metathesis polymerization, ROMP)和后续氢化处理制备的高性能热塑性材料^[1-3].自20世纪80年代以来,该类材料因其独特的结构与性能组合逐渐受到学术界和工业界的广泛关注.相较于传统的聚烯烃(如聚乙烯、聚丙烯等),COPs兼具高透明、低双折射、低吸湿率、优异的介电性能、较高的热稳定性和良好尺寸稳定性,因此在光学镜头、光学波导、液晶显示薄膜、医疗包装和器件等领域展现出独特的应用优势^[4,5].近年来,随着其在高附加值光学材料和功能聚合物快速发展的推动下,COPs的研究与应用已成为材料科学交叉研究的重要方向.

目前,商业化环烯烃共聚物(cycloolefin copolymers, COCs)及COPs主要以四环十二碳烯(tetracyclododecene, TCD)和降冰片烯(norbornene, NB)为主要单体,通过茂金属催化剂或ROMP聚合实现工业化生产,代表性生产企业包括ZEON公司、三井化学以及日本合成橡胶等.然而,随着光电器件以及生物医用领域对材料性能提出更高的要求,传统COP材料在性能层面的不足逐渐显现:其折射率通常处于1.52~1.54之间^[6],难以满足低折光光学器件对折射率的性能要求;同时,常规COPs普遍缺乏表面功能性,在防污、抗菌黏附等方面存在局限性,限制了其在高端光学防护和生物医学工程中进一步应用.因此,开发新型环烯烃单体并进一步构筑具有高附加值的

2025-10-04收稿,2025-11-05录用,2026-01-14网络出版.
基金项目:国家自然科学基金面上项目(基金号52373013).

*通信联系人, E-mail: lilypan@tju.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25257; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7513

COPs材料具有重要的现实意义和应用价值^[7].此外,我国作为乙烯生产大国,有着丰富的裂解C5资源(裂解副产物),其中双环戊二烯(DCPD)在C5中占比更是高达15%~22%^[8].然而DCPD作为COC/COP材料聚合用单体开发的重要原料,我国对其利用率仅为40%,较日美先进企业75%的利用水平存在显著差距,资源优化潜力亟待释放^[9].

随着ROMP聚合技术的快速发展,特别是Grubbs催化剂的出现和迭代发展极大地推动了ROMP技术在高分子合成中的应用. Grubbs催化剂凭借其高活性、出色的极性基团耐受性、活性聚合等特点,在功能型聚合物设计、聚合物序列和拓扑结构调控等领域获得广泛应用.近年来,众多团队通过在环烯烃骨架引入含氟、离子液体片段或天然产物衍生基团开发出一系列新型多功能COPs材料^[10-13].众所周知,将氟原子或含氟基团引入到高分子链段已被证明是有效降低材料折射率和介电常数、提高材料疏水性的经典策略.氟原子的引入不仅提升了材料的热稳定性和耐化学性,同时有助于维持优异的光学透明性,从而使其在光波导、抗反射涂层和光学透镜等领域展现出良好的应用潜力^[14-16].然而,为实现此类材料在高透明光学领域有效应用,抑制氟化聚合物的结晶行为至关重要.以传统的聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVDF)为例,尽管二者具有高氟含量,但较强的结晶倾向却显著限制了其在光学领域的应用潜力.与此同时,得益于C-F结构的固有的低表面能特性还有助于提升材料表面的防污性能,抑制细菌在材料表面的黏附和生长,赋予材料有效的抗菌黏附性能^[17].此外,冰片及其衍生物作为典型的以“手性结构”抑制细菌黏附的代表也被广泛用于抗菌黏附用功能高分子材料的制备^[18,19,21].冰片(Borneol,又称龙脑)是一类具有重要药用与工业应用价值的天然双环单萜醇类化合物.在临床上具有较为广泛的应用,具有抗菌、消炎、镇痛等作用^[20].近年来,Wang团队^[21-24]开发了一系列具有冰片结构修饰的均聚物和共聚物,证实了冰片改性的聚合物具备良好的生物相容性.

基于上述背景,本研究开发了一系列功能型含氟的TCD衍生物和冰片修饰的NB衍生物,并通过ROMP聚合和后续氢化处理制备了一种新型COPs材料.该设计思路旨在融合含氟结构的

低折光、低界面能特性,并通过合理的分子设计,将光学性能调控与功能性表面改性相结合,以推动COPs在高端光学显示屏、医用镜头涂层等领域的潜在应用.本研究通过核磁、力学测试、热分析、光学性能测定、抗菌黏附性能等方法对材料关键参数进行全面表征.此外还通过椭偏仪和接触角对材料的折光性能和界面性能进行了系统表征.

1 实验部分

1.1 实验原料

双环戊二烯购于安耐吉化学试剂有限公司.降冰片烯、丙烯酸异冰片酯购于上海迈瑞尔化学技术有限公司.氯仿、无水乙醇,购于天津元立化工有限公司.全氟丁基乙烯、全氟己基乙烯,购于上海上氟科技有限公司.对甲基苯磺酰肼、三正丙胺,购于北京伊诺凯科技有限公司. Grubbs II 催化剂购于天津希恩思生化科技有限公司. 乙烯基乙醚购于北京百灵威科技有限公司.除聚合用溶剂需经过溶剂处理系统干燥处理,其他原料如无特别说明直接进行使用.

Grubbs^{3rd} (G3)催化剂和TCD单体根据相关文献报道制备合成^[25,26].

1.2 单体的合成

1.2.1 全氟取代碳链降冰片烯衍生物的合成

含氟单体的合成路线如图1所示.氟化降冰片烯衍生物的合成(5-全氟丁基-2-降冰片烯(NB4CF)、5-全氟己基-2-降冰片烯(NB6CF)):向500 mL干燥的高压反应釜中依次加入全氟丁基乙烯(325.8 g, 1324.1 mmol)、双环戊二烯(DCPD)(43.8 g, 331.0 mmol)及阻聚剂BHT(0.3 g),全氟

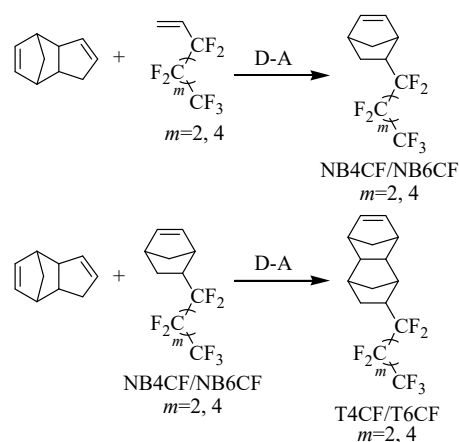


Fig. 1 Synthetic routes to fluorinated NB and TCD derivatives.

丁基乙烯与双环戊二烯投料的摩尔比控制为4:1. 反应釜经氮气置换处理后, 充入约1.5 MPa氮气压力, 并于190 °C下反应24 h. 反应结束后, 在常压下蒸馏除去过量的全氟丁基乙烯, 随后在40 °C下减压蒸馏分离提纯目标产物NB4CF, 产物质量170 g, 转化率为82.5%. 在相同反应条件与单体投料摩尔比下, 以全氟己基乙烯与DCPD反应得到目标产物NB6CF, 产率达80.7%.

氟化四环十二碳烯衍生物(2-(全氟丁基)-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘(T4CF)、2-(全氟己基)-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘(T6CF))的合成. T4CF的合成过程如下: 向300 mL玻璃耐压瓶中加入NB4CF(180 g, 576.6 mmol)、双环戊二烯(DCPD)(19.1 g, 144.2 mmol)及阻聚剂(BHT, 0.1 g). 氮气置换后, 将混合物于180 °C下反应30 h. 反应结束后, 于40 °C减压蒸馏去除过量NB4CF, 随后在90 °C下进行减压蒸馏分离得到目标产物T4CF(50 g, 产率45.9%). 在相同反应条件与单体投料摩尔比(NB6CF:DCPD = 4:1)下, 以NB6CF与DCPD反应得到目标产物T6CF, 产率为50.3%.

T4CF/T6CF(二者上氢的化学环境一致): 二者内外型(*endo:exo*)之比约为70:30. ¹H-NMR(CDCl₃, 293 K, δ): 6.11~5.88 (m, 2H), 2.99~2.84 (m, 2H), 2.57~2.48 (m, 1H), 2.48~2.27 (m, 2H), 2.23~1.87 (dddd, 3H), 1.82~1.60 (m, 1H), 1.50~1.16 (m, 3H), 0.77 (dd, 1H).

1.2.2 异冰片降冰片酸酯(NBBA)单体的合成

单体的合成路线如图2所示. 将双环戊二烯于180 °C下解聚获得新鲜的环戊二烯(CPD), 并通过分馏装置持续收集产物. 随后将异冰片基丙烯酸酯(52.60 g, 252.53 mmol)溶于250 mL的四氢呋喃溶液中, 将体系温度降至0 °C. 通过恒压滴液漏斗将新制的环戊二烯(50 g, 757.58 mmol)缓慢滴加至反应体系. 滴加完毕后恢复至室温, 继续反应48 h. 通过真空蒸馏收集沸点为142 °C的

目标产物NBBA, 最终获得产物63 g(产率91%).

异冰片降冰片酸酯(NBBA): ¹H-NMR(400 MHz, chloroform-d, δ): 6.26~5.80 (m, 2H), 4.75~4.46 (m, 1H), 3.24~2.94 (m, 1H), 2.91~2.81 (m, 1H), 2.15 (ddd, 1H), 1.95~1.58 (m, 4H), 1.57~1.29 (m, 4H), 1.22~0.97 (m, 3H), 0.96 (d, 3H), 0.84~0.72 (m, 6H).

1.3 环烯烃聚合物的合成及氢化

环烯烃聚合物的典型聚合过程如下: 在氮气氛围下, 将单体TCD、NBBA、T4CF/T6CF加入到100 mL的圆底烧瓶中(单体的共聚摩尔比TCD:NBBA:T4CF/T6CF分别控制为45:45:10、40:40:20和35:35:30), 单体的总质量控制为2 g, 随后加入45 mL的超干氯仿进行搅拌溶解, 将适量的G3催化剂溶于5 mL超干氯仿后快速加入到上述反应体系. 反应3 h后加入过量的乙烯基乙醚继续搅拌30 min终止反应. 将聚合物溶液缓慢滴加至大量的无水乙醇中沉淀、过滤并干燥处理, 得到不饱和三元环烯烃共聚产物P-BT4/6CF-*m*%(*m*=10, 20, 30).

不饱和聚合物的氢化过程如下: 将不饱和聚合物溶于氯仿, 并在玻璃耐压瓶中加入5倍摩尔量(相对于双键含量)的对甲苯磺酰肼、5.5倍摩尔量的三正丙胺及少量BHT. 于110 °C搅拌反应18 h完成氢化. 反应结束后, 将聚合物溶液缓慢滴入无水乙醇中沉淀, 过滤后于60 °C真空干燥, 最终氢化的聚合物H-BT4/6CF-*m*%(*m*=10, 20, 30).

1.4 氢化聚合物薄膜的制备

将所得H-BT4/6CF-*m*%(8 wt%~10 wt%)溶于四氯乙烷, 于60 °C搅拌加热至完全溶解. 将澄清溶液缓慢地倒在干净平整的玻璃板上使其在室温下缓慢流延成膜, 并于40 °C缓慢挥发溶剂6 h, 随后加热到60 °C继续干燥24 h. 用于拉伸性能测试的薄膜厚度为80~100 μ m, 透明性测试薄膜厚度为30~40 μ m.

1.5 聚合物表征

使用400MHz Bruker AVANCE III型核磁共振波谱仪对所得单体和聚合物的核磁氢谱于室温下进行结构表征, 以TMS为内标, 对于共聚物使用的氘代试剂为CDCl₃.

聚合物的分子量和分子量分布采用高温凝胶渗透色谱(PL-GPC-220, Agilent Technologies)在150 °C下以1,2,4-三氯苯为流动相进行测定, 聚

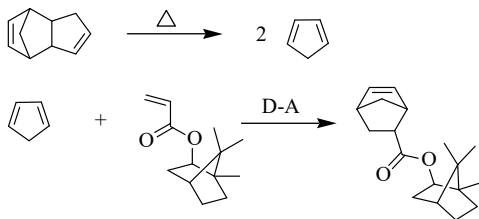


Fig. 2 Synthesis route to monomer NBBA.

苯乙烯为标准样品。

采用示差扫描量热仪(DSC Q2000, TA Instruments)测定聚合物的玻璃化转变温度(T_g)。所有样品以10 °C/min速率升温至250 °C并保温5 min以消除热历史。随后以相同速率进行冷却过程及后续升温过程,并在第二次升温循环中(温度范围-30~210 °C)收集材料热行为数据。

使用椭圆仪(SE-VE-L, Wuhan Eoptics Technology Co., Ltd.)于室温下对材料的折射率和阿贝数进行表征,测试样品为以载玻片为基底的厚度约1 μm 的聚合物涂层,测试前于载玻片无涂层的一侧用黑色胶带黏贴,且胶带与玻璃基底间不能有气泡。

薄膜样品的透光率由紫外-可见分光光度计(UV-2600i, Shimadzu)在300~800 nm的波长范围内测定。

接触角通过使用Biolin Scientific公司Attention Theta Lite型接触角测量仪,以静滴法(去离子水为测试液体,体积5 μL)进行测定。

使用TA-Q50热重分析仪(TGA)于氮气氛围下对聚合物的热分解温度($T_{d,5\%}$)进行表征。测试前对所有样品于80 °C真空干燥4 h以上以除去残留的水分和未除干净的少量溶剂。取5~8 mg样品放入瓷坩埚中,以20 °C/min的升温速率进行测试(25~600 °C)。

使用Instron 5659拉伸机在室温下以10 mm/min的拉伸速率对哑铃型拉伸样条进行拉伸测试,哑铃型拉伸样条由厚度为80~100 μm 薄膜经标准尺寸裁刀裁制,每组样品至少取5个样条的平均值。

聚合物膜抗菌黏附实验:将细菌活化后接种于LB液体培养基中,于37 °C、220 r/min的恒温摇床中振荡培养12 h。培养后的菌液采用LB液体培养基调整至 10^9 CFU/mL,再以生理盐水稀释至 10^5 CFU/mL作为接种菌悬液。每组实验设3个平行样本,以裸玻璃作为对照实验组。将尺寸为1 cm $\times$ 1 cm的薄膜样品置于24孔板内,每孔加入1 mL菌悬液,确保样品完全浸没。接种4 h后取出样品,使用2 mL生理盐水缓慢冲洗3次,以去除未黏附于膜表面的细菌。随后将冲洗后样品转移至含1 mL生理盐水的离心管中,经超声处理2 min以解离表面黏附菌。取100 μL 菌液(超声处理后的生理盐水)涂布于LB固体培养基上,37 °C培养12 h后对培养皿中的菌落数量进行计

数统计。裸玻璃为空白对照组。抗菌黏附测试用菌为大肠杆菌(*Escherichia coli*, *E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*)。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与表征

鉴于冰片结构的立体化学结构对抗生物污染的性能以及氟原子低表面能在防污、光学等领域的应用,为此,在本工作中采用G3催化剂通过ROMP聚合制备了具备冰片结构和全氟烷基侧链结构的新型环烯烃聚合物,并通过氢化处理获得了结构更稳定的饱和环烯烃聚合物。具体的合成路线如图3所示。为方便后续的讨论,本节用P-BT4/6CF- $m\%$ ($m=10, 20, 30$)、H-BT4/6CF- $m\%$ ($m=10, 20, 30$)分别代表氢化前后的环烯烃聚合物,B代表NBBA单体, $m\%$ 代表T4CF/T6CF单体的投料比,其中TCD与NBBA单体的共聚比控制为1:1,具体的合成结果如表1所示。

基于Grubbs催化剂较强的极性基团耐受性以及降冰片烯及其衍生物高的环张力^[27,28],因此降冰片烯结构成为开发新型功能型环烯烃单体和环烯烃聚合物的理想载体。

在工作中,通过一锅法聚合制备了TCD、NBBA、T4CF/T6CF三元共聚物,通过对干燥聚合物同单体投料量对比,聚合在氯仿溶液中实现了近乎100%完全转化。可见含氟单体T4CF/T6CF的构型对聚合的产率没有显著影响。同时,较窄的分子量分布也进一步说明该催化体系在氯仿溶液中能够实现聚合均匀可控的进行以及单体定量转化。结合¹H-NMR谱中双键位置的特征质子信号峰($\delta=5.0\sim 6.0$)的消失进一步确定了所有共聚体系的氢化反应均能完全进行,如图4(a)和4(b)所示。此外,结合图4(a)中对应于1、2、3、4位置的特征质子信号峰的积分面积比进一步确定了共聚物的组成与单体投料比保持一致。明确的结构组成为COPs构效关系的研究与分析提供了基础。

2.2 聚合物的热性能

采用DSC对所得聚合物氢化前后的 T_g 进行测定,测试结果如图5所示。结果表明,氢化后的环烯烃聚合物H-BT4CF(10%, 20%, 30%)的玻璃化转变温度分别可达102.9、106.4、109.2 °C,对于H-BT6CF- $m\%$ 系列也可维持在100 °C以上。

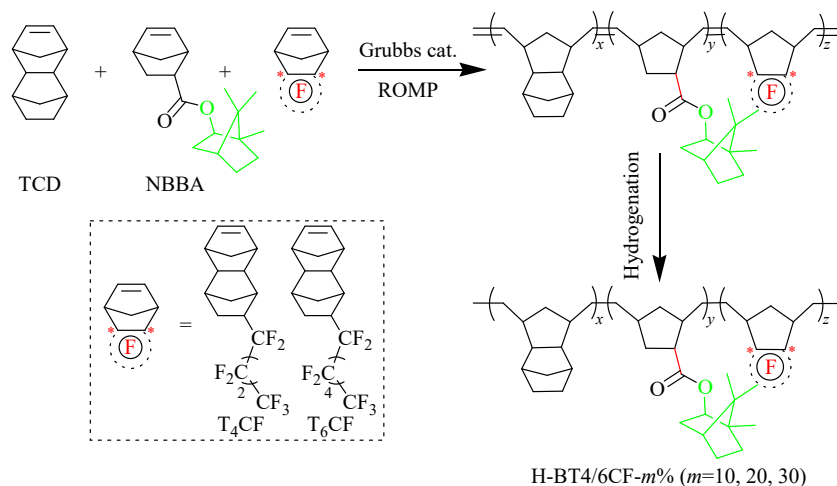


Fig. 3 Synthesis routes to fluorinated cycloolefin polymers and their hydrogenated products.

Table 1 Related polymerization results of copolymers ^a.

Sample	TCD:NBBA:T4/6CF ^b	<i>m</i> (G3) (mg)	Yield (%)	$\omega(\text{F})$ ^c (%)	<i>T_g</i> ^d (°C)	<i>M_n</i> ^e (10 ⁻⁴ g/mol)	PDI
P-BT4CF-10%	45:45:10	25.3	99	7.3	102.9	9.7	1.37
P-BT4CF-20%	40:40:20	23.6	99	13.7	106.4	11.5	1.65
P-BT4CF-30%	35:35:30	22.2	100	19.3	109.2	10.6	1.52
P-BT6CF-10%	45:45:10	24.2	99	10.1	100.1	10.1	1.21
P-BT6CF-20%	40:40:20	21.9	99	18.3	104.8	10.3	1.26
P-BT6CF-30%	35:35:30	19.9	99	25.1	105.3	10.2	1.36

^a Polymerization conditions: $m_{\text{comonomer}}=2$ g, [monomer]:[G3] = 300:1; Chloroform as solvent, $V_{\text{total}}=50$ mL; reaction at 25 °C for 3 h; ^b Molar ratio of comonomer; ^c Fluorine content (mass fraction) in the polymer: $\omega(\text{F}) (\%) = M_{\text{F}} \times z / (M_{\text{TCD}} \times x + M_{\text{NBBA}} \times y + M_{\text{T4/6CF}} \times z) \times 100\%$, where M_{F} is the total relative atomic mass of fluorine in the T4CF or T6CF monomer; M_{TCD} , M_{NBBA} , and $M_{\text{T4/6CF}}$ are the relative molecular masses of TCD, NBBA, and T4/T6CF, respectively; x , y and z are their molar fractions (mol%) in the copolymers; ^d T_{g} determined by DSC; ^e M_{n} and PDI determined by high temperature GPC using polystyrene as the standard sample; T_{g} and M_{n} were measured on the hydrogenated polymer.

相较于(甲基)丙烯酸酯基主链结构, 环烯烃的主体结构使材料保持了一个相对较高的 T_{g} . 高的 T_{g} 能够有效满足如功能型抗菌黏附涂层、光学涂层等领域在常规应用中的基本要求. 通过对比氢化前后聚合物的 T_{g} , 氢化后聚合物的 T_{g} 降低约33~44 °C, 这主要归因于氢化后聚合物主链刚性的双键结构变为更易链段运动的碳碳单键, 从而降低了材料的玻璃化转变温度^[29]. 此外, DSC表征结果未显示任何熔融峰, 表明所有的共聚物均表现出无定形结构(非晶型聚合物), 该特性对实现材料的高透明性起到关键作用.

在 N_2 氛围下利用TGA对材料的热稳定性进行了表征, 测试结果如图6所示. 所有的聚合物均呈现两步热降解过程: 第一步的热降解温度范围为230~380 °C, 对应NBBA单体中酯基取代基的脱落; 第二步降解对应于聚合物主体结构的降

解, 温度范围在380~550 °C. 相关研究表明, 类似结构的异冰片基丙烯酸酯均聚物的热分解温度($T_{\text{d},5\%}$)为201 °C^[30]. 因此, 在150~200 °C范围内出现的少量质量损失可能归因于聚合物中残留的微量溶剂以及冰片酯基的少量热分解. 尽管与传统仅含碳氢元素的正丁基取代TCD均聚物($T_{\text{d},5\%}=312.0$ °C)相比^[31], 材料的热稳定性有所下降. 但相较于我们前期报道的季铵盐型阳离子抗菌聚合物($T_{\text{d},5\%}\sim 190$ °C)^[13], 该非离子型功能环烯烃聚合物体系的热分解温度显著提升, 表现出更优异的热稳定性. 具体而言, H-BT4CF (10%, 20%, 30%)的 $T_{\text{d},5\%}$ 分别为246.0、251.4和258.8 °C, 而H-BT6CF (10%, 20%, 30%)的 $T_{\text{d},5\%}$ 则分别达到271.2、298.1和300.5 °C. 综合氟含量与材料热分解温度的变化趋势可以看出, 氟含量的提高有助于提高材料的热稳定性. 此外, 材料的热加工窗口($\Delta T = T_{\text{d},5\%} -$

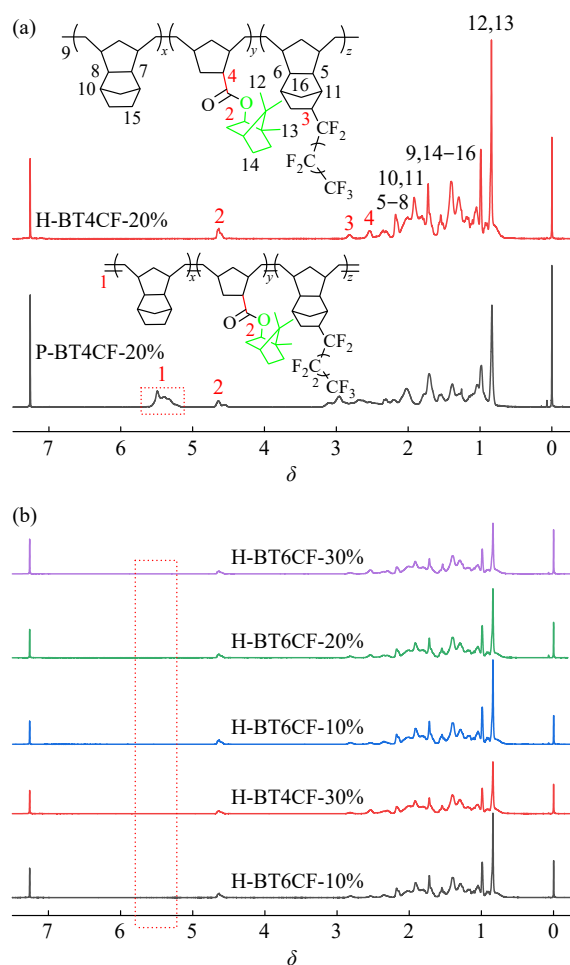


Fig. 4 (a) ^1H -NMR spectra of P/H-BT4CF-20% (CDCl_3); (b) ^1H -NMR spectra of H-BT4/6CF-10%, H-BT4/6CF-20% and H-BT4/6CF-30% (CDCl_3).

T_g 对于材料加工方式的选择至关重要. 如表2所示, 该共聚体系表现出较宽的热加工窗口($\Delta T > 143^\circ\text{C}$), 这也为材料后续加工方式(如注塑、挤出等)的选择带来了优势.

2.3 聚合物的力学性能

考虑到聚合物在抗菌黏附涂层等领域的潜在应用, 其机械性能的优化显得尤为关键. 材料需要在具备足够硬度和耐久性的同时保持适度的延展性, 以应对复杂环境下的力学冲击和表面损伤. 不同含氟单体共聚比例下所得聚合物的力学性能如图7和表2所示. 所有样品均表现出典型的热塑性聚合物拉伸特性, 均在屈服点后出现应力软化并最终断裂. 具体而言, 随着T4CF单体含量从10%增加至30%, H-BT4CF系列共聚物的断裂伸长率逐渐下降, 而拉伸强度始终维持在55~65 MPa范围内, 保持在较高水平. 可见, 短链含氟单体T4CF的引入在维持较高强度的同

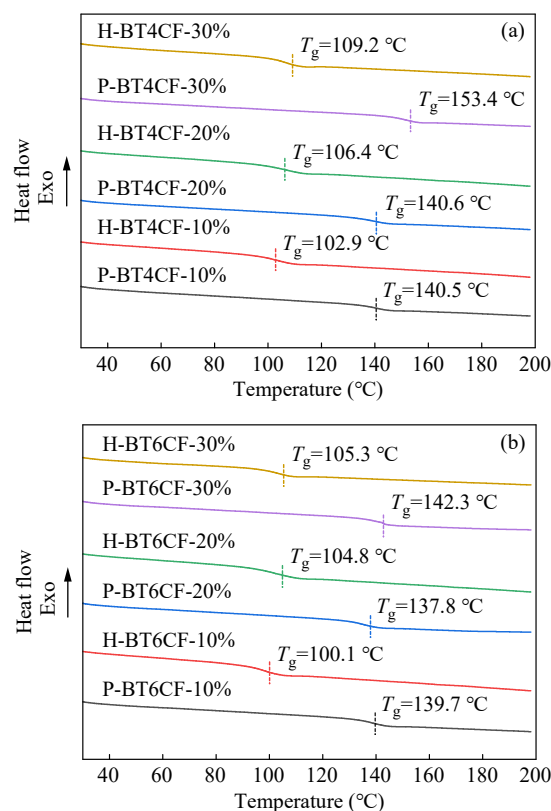


Fig. 5 Glass transition temperature of the polymers before and after hydrogenation: (a) H-BT4CF-10%, H-BT4CF-20% and H-BT4CF-30%; (b) H-BT6CF-10%, H-BT6CF-20% and H-BT6CF-30%.

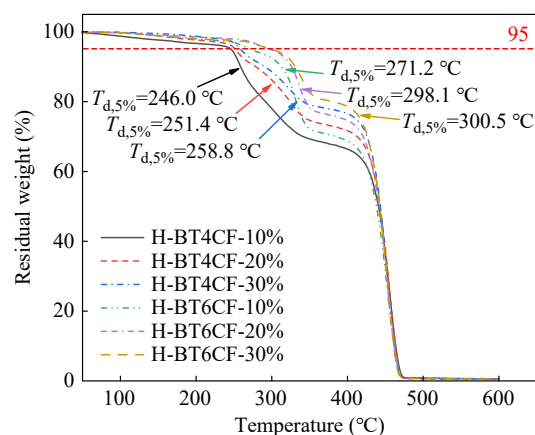


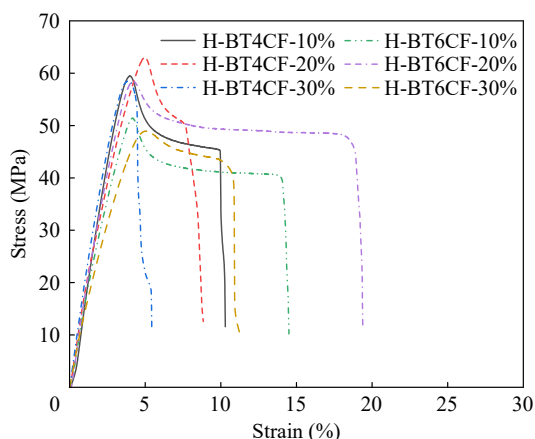
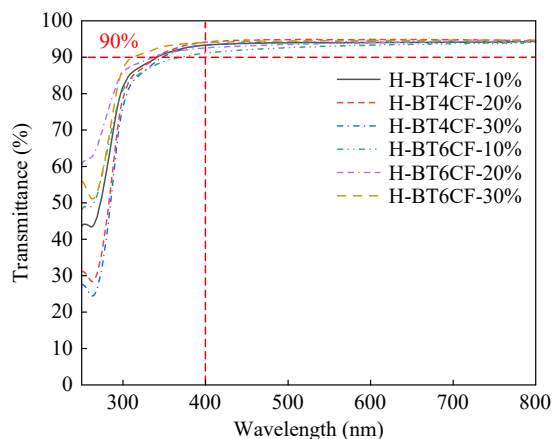
Fig. 6 Thermal decomposition temperature of cycloolefin polymers.

时, 降低了材料的延展性, 显示出脆性增强的行为. 该现象可归因于T4CF结构中氟原子的强极性与高链段刚性, 限制了分子链的运动能力, 从而导致断裂伸长率减小.

此外, 相较于T4CF单体, NBBA单体有着更优的增塑效果. 相比之下, 延长含氟碳链到6C时, H-BT6CF系列则表现出更为复杂的力学行

Table 2 Summary of thermal and mechanical properties of COPs.

Sample	T_g (°C)	$T_{d,5\%}$ (°C)	$\Delta T (T_{d,5\%} - T_g)$ (°C)	Tensile stress (MPa)	Elongation at break (%)
H-BT4CF-10%	102.9	246.0	143.1	60.3±1.8	9.3±1.1
H-BT4CF-20%	106.4	251.4	145.0	63.4±0.5	7.2±1.4
H-BT4CF-30%	109.2	258.8	149.6	59.2±0.6	5.8±1.5
H-BT6CF-10%	100.1	271.2	171.2	50.7±0.6	13.0±1.6
H-BT6CF-20%	104.8	298.1	193.3	56.5±3.7	18.5±1.1
H-BT6CF-30%	105.3	300.5	195.2	47.9±1.8	10.3±1.2

**Fig. 7** Stress-strain curve of cycloolefin polymer.**Fig. 8** Transparency of cycloolefin polymers.

为变化. 当T6CF含量从10%增至20%时, 断裂伸长率显著提高(由14.3%增长至19.1%), 材料韧性增强; 然而当含量进一步升至30%时, 断裂伸长率降低(10.9%). 这种变化趋势可能与体系中多重分子相互作用的竞争与平衡有关: 一方面, 较长的全氟烷基链可增强链段柔性及运动能力, 有利于塑性变形; 另一方面, 过高氟含量会增强氟原子与NBBA单元中酯基之间的极性相互作用, 从而约束链段运动, 韧性有所降低. 尽管如此, 相较于TCD单体ROMP均聚物较高的脆性和较差的成膜性^[31], NBBA和T4CF/T6CF的引入有效地改善了材料的脆性和成膜性. 可见, 通过合理调控含氟单体的种类及其共聚比例, 可有效调节聚合物的强度-韧性平衡.

2.4 聚合物的光学性能

采用溶液铺膜的方法对该新型环烯烃聚合物进行薄膜制备, 并通过UV-VIS分光光度计对薄膜在300~800 nm波长范围内的透明性进行测定, 结果如图8所示. 所有聚合物的薄膜均表现出良好的透明性. 在400~800 nm的可见光区表现出超过90%以上的透光率, 即使在250~400 nm的紫外区也维持较高水平的光学透明性. 出色的光学

透明性进一步为其在镜头防护涂层等领域的应用带来优势.

通过椭偏仪对材料的折射率和阿贝数进行表征. 所合成的三元共聚物(H-BT4CF- $m\%$ 与H-BT6CF- $m\%$ 系列)表现出相较于传统商业化COP材料(折射率约1.52)明显降低的折射率^[6]. 由表3与图9可见, 该系列聚合物在589 nm处的折射率 $n_{589\text{nm}}$ 随含氟量的提升而逐渐下降: 以H-BT4CF- $m\%$ 系列为例, 折射率由1.5121 ($m=10\%$)逐步降低至1.4926 ($m=30\%$); 而H-BT6CF- $m\%$ 系列中则更为显著, 从1.5042 ($m=10\%$)降低至1.4789 ($m=30\%$). 这一趋势与材料中氟含量(F wt%)的增加呈明显的负相关关系. 该趋势满足

Table 3 Refractive index and Abbe number (v_D) of COPs.

Sample	Refractive index			v_D	$\omega(F)$ (%)
	$n_{589\text{ nm}}$	$n_{486\text{ nm}}$	$n_{656\text{ nm}}$		
H-BT4CF-10%	1.5121	1.5187	1.5101	59.5	7.3
H-BT4CF-20%	1.5021	1.5081	1.4999	61.2	13.7
H-BT4CF-30%	1.4917	1.4977	1.4896	60.7	19.3
H-BT6CF-10%	1.5042	1.5100	1.5021	63.8	10.1
H-BT6CF-20%	1.4923	1.4983	1.4901	60.0	18.3
H-BT6CF-30%	1.4789	1.4842	1.4769	65.6	25.1

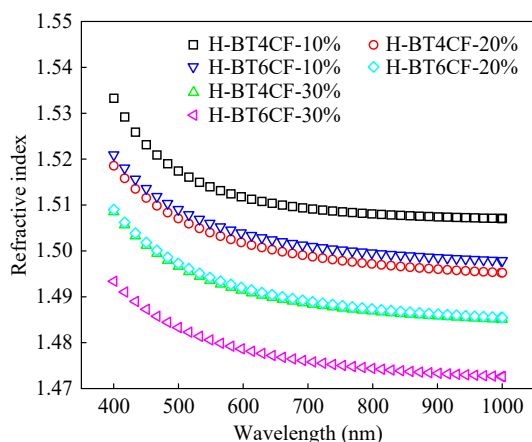


Fig. 9 Refractive index of cycloolefin polymers in the wavelength range of 400–1000 nm.

Lorentz-Lorenz 公式^[32], 折射率的计算公式如式(1)所示:

$$n_D = \left[\frac{1 + 2 \frac{R_L}{V_L}}{1 - \frac{R_L}{V_L}} \right]^{1/2} \quad (1)$$

式中, R_L 为摩尔折射率, V_L 为摩尔体积. 由式 1 可知, 引入具有较低 R_L 和较高 V_L 的元素或取代基团, 有利于降低材料的折射率. 以 $-\text{CF}_3$ 为例, 其 $R_L=6.149$, $V_L=40.274$, 对应 $R_L/V_L=0.153$, 而 $-\text{CH}_3$ 的 $R_L=5.901$, $V_L=25.798$, $R_L/V_L=0.229$ ^[32]. 可见, 通过在分子结构中引入氟取代基, 可有效降低材料的折射率, 从而实现折射率随氟含量的可控性. 此外, 相较于传统商业低折光材料聚甲基丙烯酸酯(PMMA) $n_{589\text{ nm}} \sim 1.49$ 的折射率^[6], H-BT6CF-30% 的折射率也具有一定优势.

进一步的色散性能分析通过阿贝数进行表征. 阿贝数的计算公式如式(2)所示^[33]:

$$v_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (2)$$

式中, v_D 代表阿贝数, n_D 、 n_F 、 n_C 分别代表在 589、486 和 656 nm 波长下对应的折射率. 结合公式计算, 该类三元共聚物具有较高的 v_D , 范围在 59.5~65.6 之间(表 3 和图 10), 显著高于传统折射率可调聚合物中常见的数值水平. 这说明材料在宽波段内保持了优良的色散抑制能力, 有利于减小光学系统中的色差问题. 值得注意的是, H-BT6CF-30% 的阿贝数达到 65.6, $n_{589\text{ nm}}=1.4786$, 表现出兼具低折射率与高阿贝数的优势.

综上所述, 该三元共聚物体系不仅在折射率上实现了在 1.5121~1.4789 范围内的有效调控,

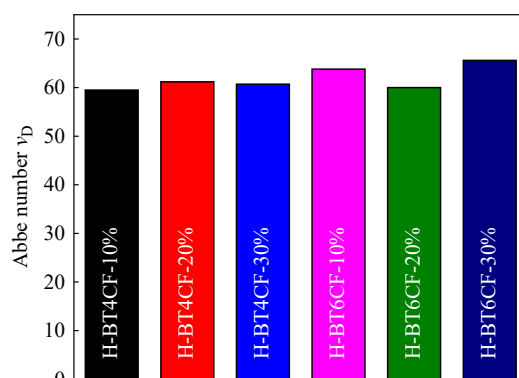


Fig. 10 Abbe number of cycloolefin polymers.

而且在保持高透明性的同时, 兼具优异的低色散性能. 这些结果表明, 该材料在光学领域(如低反射涂层、波导包层及高精度透镜)中展现出潜在的应用优势, 尤其适用于对低折光和高阿贝数具有严格要求的高端光学系统.

2.5 聚合物的界面润湿性

本研究系统探讨了不同全氟烷基链长度及含量对三元共聚物表面润湿行为的影响. 结果表明(如图 11 所示), 随着氟元素质量分数($\omega(\text{F})$)的增加, H-BT4CF 与 H-BT6CF 系列材料的水接触角均呈现持续上升的趋势. 该现象可归因于全氟烷基链中 C—F 键的高键能与低极化率特性, 赋予材料表面较低的表面能. 通常, 含氟聚合物在成膜过程中能够将防污基团(如氟元素)拖拽到涂层表面, 这种自分层策略有助于提高其防污效率^[18]. 随着含氟单体 T4CF 或 T6CF 含量的提高(10%~30%), 将导致更多的全氟烷基链段在材料表面发生富集, 从而构建出致密的低表面能屏障, 导致接触角增大.

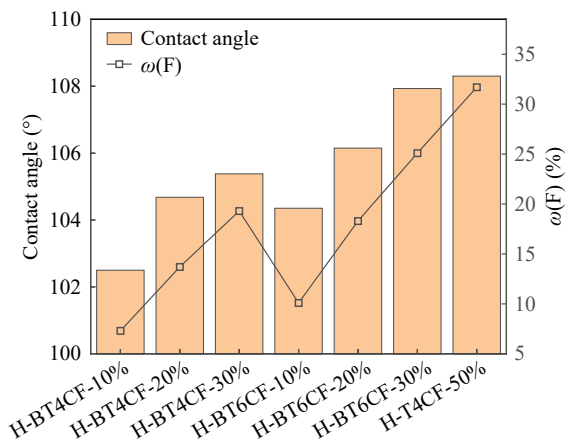


Fig. 11 Water contact angle of cycloolefin polymers and its correlation with fluorine content.

值得注意的是, 相同氟单体插入率下 H-BT6CF 系列的接触角高于 H-BT4CF 系列. 这一差异源于 T6CF 单体中更长的全氟碳链(C_6F_{13})相较于 T4CF (C_4F_9)更易在表面形成更有序、致密的分子排列, 导致材料更低的表面能. 结合共聚物体系中氟含量与接触角的趋势分析, 水接触角呈现出随氟含量线性增加的趋势. 此外, 同对照组 H-T4CF-50% (TCD 与 T4CF (50:50)二元共聚)相比, 具有 NBBA 单体引入的共聚体系由于冰片酯结构的存在则表现出增强的亲水性, 这对于提升聚合物涂层的界面黏附具有重要意义.

2.6 聚合物膜抗菌黏附性能

为探究冰片结构(NBBA)与含氟链段(T4CF/T6CF)在抗菌黏附方面的协同效应, 对材料的抗菌黏附性能进行测试. 图 12(a)和 12(b)分别展示了材料对 *E. coli* (革兰氏阴性菌)与 *S. aureus* (革兰氏阳性菌)的抗菌黏附率; 结果显示, H-T4CF50% 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌黏附率分别为 82.0% 和 53.2%, 这一差异可能源于革兰氏阳性菌表面疏水性相对较强, 更易在疏水低表面能的界面上

发生非特异性疏水作用吸附, 而革兰氏阴性菌(表面呈强负电荷)则与其相反^[34]. 结合 H-T4CF-50% 的 108.7° 的水接触角可进一步说明这一点, 可见仅依靠含氟基团不能达到最佳的抗菌黏附效果, 但相较于裸玻璃(图 12(c)空白对照组), 含氟材料能够有效提高界面的抗菌黏附效果. 通过对比分析(对照组样品(H-T4CF-50%)), 含有 NBBA 的共聚物的抗菌黏附率显著提高(即 H-BT4CF 与 H-BT6CF 系列), 这表明 NBBA 引入的冰片基团对提升抗菌黏附性能的重要作用. 已有大量的研究表明冰片以其独特的手性结构能够有效地抑制生物膜的形成和细菌的表面黏附^[18,21,35]. 对于 H-BT4CF-*m*% 与 H-BT6CF-*m*% 体系, 其对 *E. coli* 的抗菌黏附率均随 T4CF/T6CF 含量的增加而升高, 且 30% 氟单体含量的样品(H-BT4CF-30% 与 H-BT6CF-30%)对 *E. coli* 的抗菌黏附率接近 100%——该现象可归因于冰片基团(独特的立构化学结构及疏水调控)与含氟链(降低表面能以排斥细菌黏附)的协同作用, 从而实现最优的抗菌黏附效果. 对 *S. aureus* 而言, 冰片结构的引入即可实现近乎

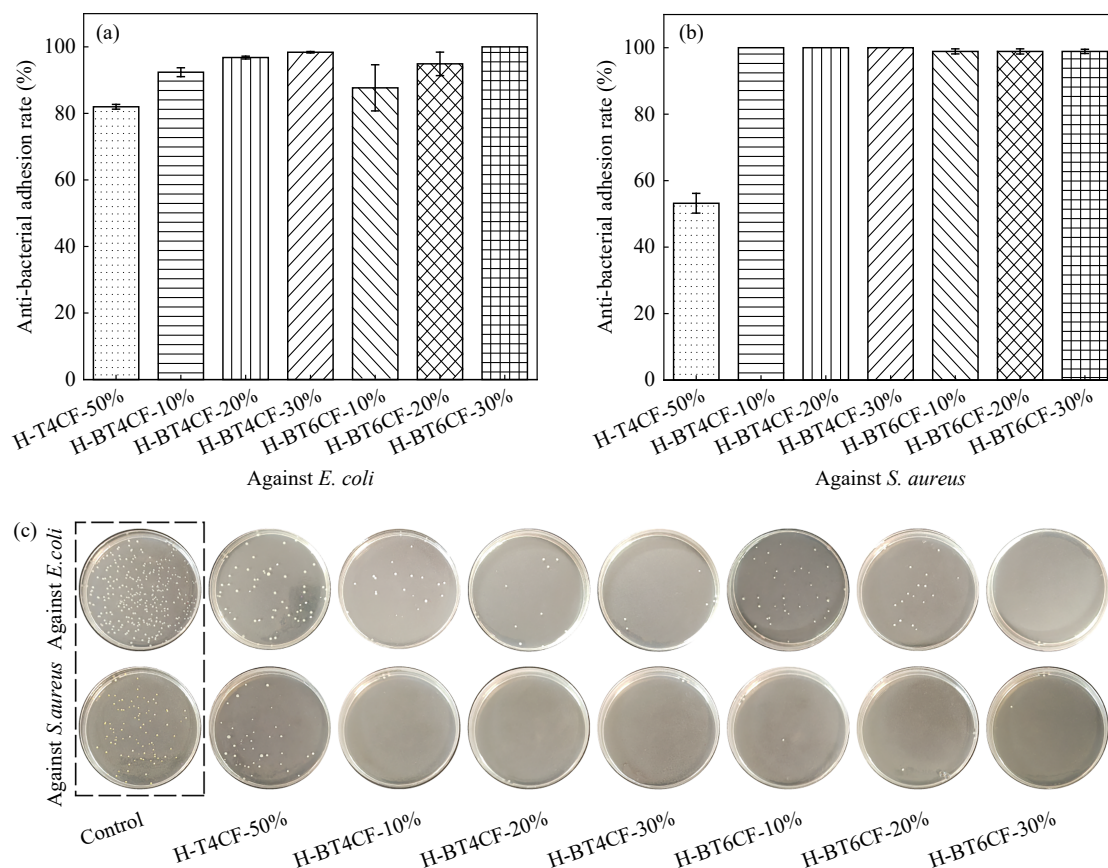


Fig. 12 Anti-bacterial adhesion rate of COPs against different bacteria: (a) *E. coli*; (b) *S. aureus*; (c) Photographs of bacterial colonies on agar plates corresponding to different membrane surface samples in antibacterial adhesion test.

100%的抗菌黏附效果(T4CF/T6CF体系). 图12(c)可以更直接的观察这一趋势. 值得注意的是, 该类共聚物对 *E. coli* 和 *S. aureus* 表现出广谱抗菌黏附效果; 综上, 这些结果表明, 通过调控共聚物组成以整合冰片基团与含氟链段在“手性结构”与“低表面能排斥”的协同作用即可实现高效抗菌黏附, 为材料在生物医学防护界面的应用奠定了基础.

3 结论

通过将含冰片结构的降冰片烯衍生物与含氟四环十二烯衍生物相结合, 并经 ROMP 及后续氢化处理, 成功构筑了一类兼具低折光与界面性

能可调的高 T_g 非晶型环烯烃聚合物. 所得材料实现了 7.3 wt%~25.1 wt% 的氟含量可调, $n_{589\text{ nm}}$ 在 1.5121~1.4789 的范围内可调, 阿贝数均超过 60, 在可见光区及近紫外区展现出优异的光学透明性. 同时, 聚合物还表现出优异的热稳定性($T_g > 100\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d,5\%} > 246\text{ }^\circ\text{C}$)与良好的力学性能. 此外, 宽热加工窗口($>143\text{ }^\circ\text{C}$)为后续成型加工提供了便利. 该新型环烯烃聚合物由于冰片结构和含氟基团的引入, 表面性能得到改善, 表现出在生物医学界面防护等领域的应用潜力. 功能型环烯烃单体的设计及其 COPs 的合成成为高附加值环烯烃聚合物的开发与应用提供了新的结构参考.

REFERENCES

- 1 Cui, J.; Yang, J. X.; Li, Y. G.; Li, Y. S. Synthesis of high performance cyclic olefin polymers (COPs) with ester group via ring-opening metathesis polymerization. *Polymers*, **2015**, 7(8), 1389–1409.
- 2 Zhang, Y. R.; Yang, J. X.; Pan, L.; Li, Y. S. Synthesis of high performance cyclic olefin polymers using highly efficient WCl_6 -based catalyst system. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, 36(2), 214–221.
- 3 Nickel, A.; Edgcombe, B. D. Industrial applications of ROMP. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Amsterdam: Elsevier, **2012**, 749–759.
- 4 高玉李, 王红秋, 孙瑜聪. 全球COC/COP高端新材料市场与技术发展态势. *中国石化*, **2025**(4), 45–48.
- 5 Yamazaki, M. Industrialization and application development of cyclo-olefin polymer. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2004**, 213(1), 81–87.
- 6 Obuchi, K.; Komatsu, M.; Minami, K. High performance optical materials cyclo olefin polymer ZEONEX. *Opt. Manuf. Test. VII*, **2007**, 6671, 667111.
- 7 吴长江. 我国聚烯烃产业技术的现状与发展建议. *科学通报*, **2022**, 67(17), 1853–1862.
- 8 李锦山, 吴利平, 李阳. 双环戊二烯高值化利用现状与发展前景. *油气与新能源*, **2023**, 35(1), 8–16.
- 9 刘星池, 万子岸, 李婷, 高飞, 马树刚. 多品级双环戊二烯制备工艺模拟研究. *现代化工*, **2025**, 45(3), 238–244.
- 10 Cao, D. F.; Sun, X. W.; Gao, H.; Pan, L.; Li, N. W.; Li, Y. S. Crosslinked polynorbornene-based anion exchange membranes with perfluorinated branch chains. *Polymers*, **2023**, 15(5), 1073.
- 11 Uno, M.; Sugiyama, M.; Okazoe, T.; Kawaguchi, D. Polynorbornenes bearing cyclic fluoroalkyl side groups for achieving high glass transition temperature and low refractive index. *Macromolecules*, **2025**, 58(6), 3221–3230.
- 12 Luo, G. Z.; Gao, Z. L.; Zhou, C. P.; Huang, Y. T.; Hu, S. S.; Hu, Y. F.; Zong, C. Y.; Lei, L.; Li, H. Well-tailored norbornene-based fluorinated copolymers toward modulating icephobicity and mechanical robustness. *Langmuir*, **2024**, 40(22), 11785–11794.
- 13 Zhang, Y.; Guo, J. J.; Zhang, K. Y.; Ma, X. T.; Cao, D. F.; Bai, S.; Yuan, X. Y.; Pan, L.; Sun, J.; Li, Y. S. Robust ionic cyclic olefin polymers with excellent transparency, barrier properties, and antibacterial properties. *Macromolecules*, **2023**, 56(11), 4371–4385.
- 14 Miyasaka, M.; Koike, N.; Fujiwara, Y.; Kudo, H.; Nishikubo, T. Synthesis of hyperbranched fluorinated polymers with controllable refractive indices. *Polym. J.*, **2011**, 43(3), 325–329.
- 15 Zhao, Y. N.; Hu, F.; Tenhaeff, W. E. Control of fluoropolymer crystallinity for flexible, transparent optical thin films with low refractive indexes. *Macromolecules*, **2025**, 58(3), 1265–1278.
- 16 Peng, H. Synthesis and application of fluorine-containing polymers with low surface energy. *Polym. Rev.*, **2019**, 59(4), 739–757.
- 17 Bao, Q.; Nishimura, N.; Kamata, H.; Furue, K.; Ono, Y.; Hosomi, M.; Terada, A. Antibacterial and anti-biofilm efficacy of fluoropolymer coating by a 2,3,5,6-tetrafluoro-*p*-phenylenedimethanol structure. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **2017**, 151, 363–371.
- 18 Zhao, S. S.; Zhang, D. J.; Jiang, Y. J.; Gao, C. H.; Liu, L.; Liu, Y. T. A silicone coating containing natural borneol fluorinated side chains with excellent static antifouling properties. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 193, 112064.

- 19 Song, F.; Zhang, L. L.; Chen, R. R.; Liu, Q.; Liu, J. Y.; Yu, J.; Liu, P. L.; Duan, J. Z.; Wang, J. Bioinspired durable antibacterial and antifouling coatings based on borneol fluorinated polymers: Demonstrating direct evidence of antiadhesion. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(28), 33417–33426.
- 20 查英, 官玲亮, 白琳, 舒雪纯, 庞玉新, 陈松笔. 天然冰片研究进展. *热带农业科学*, **2019**, 39(3), 97–104.
- 21 Luo, L. Q.; Li, G. F.; Luan, D.; Yuan, Q. P.; Wei, Y.; Wang, X. Antibacterial adhesion of borneol-based polymer *via* surface chiral stereochemistry. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(21), 19371–19377.
- 22 Sun, X. L.; Qian, Z. Y.; Luo, L. Q.; Yuan, Q. P.; Guo, X. M.; Tao, L.; Wei, Y.; Wang, X. Antibacterial adhesion of poly(methyl methacrylate) modified by borneol acrylate. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(42), 28522–28528.
- 23 Xie, Z. X.; Chen, C.; Chen, X. Y.; Bu, F. Q.; Li, G. F.; Zhang, P. F.; Wang, X. *In situ* borneol-modified polyester with antibacterial adhesion and long-term fungal-repellent properties. *React. Funct. Polym.*, **2024**, 202, 105993.
- 24 Chen, C.; Wang, S. T.; Niu, W. J.; Liu, F.; Xie, W. S.; Li, G. F.; Kong, D. S.; Wang, X. Synergistic effects of borneol and zwitterionic coating on enhanced antimicrobial and anti-biofilm performance. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **2025**, 255, 114929.
- 25 Love, J. A.; Morgan, J. P.; Trnka, T. M.; Grubbs, R. H.. A practical and highly active ruthenium-based catalyst that effects the cross metathesis of acrylonitrile. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(21), 4035–4037.
- 26 Sagane, T.; Mizuno, A.; Takata, T. Synthesis and characterization of homo- and co-oligomers of tetracyclo [4.4.0.12, 5.17, 10] dodecene-3 by cationic polymerization. *Die Makromol. Chem.*, **1992**, 193(10), 2697–2711.
- 27 Leitgeb, A.; Wappel, J.; Slugovc, C. The ROMP toolbox upgraded. *Polymer*, **2010**, 51(14), 2927–2946.
- 28 Walker, R.; Conrad, R. M.; Grubbs, R. H. The living ROMP of trans-cyclooctene. *Macromolecules*, **2009**, 42(3), 599–605.
- 29 Cui, J.; Yang, J. X.; Pan, L.; Li, Y. S. Synthesis of novel cyclic olefin polymer with high glass transition temperature *via* ring-opening metathesis polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, **2016**, 217(24), 2708–2716.
- 30 Chen, X.; Chen, Y. X.; Lv, S. W.; Zhang, L. L.; Ye, R. L.; Ge, C. C.; Huang, D. Y.; Zhang, S. H.; Cai, Z. S. New type of borneol-based fluorine-free superhydrophobic antibacterial polymeric coating. *Des. Monomers Polym.*, **2021**, 24(1), 147–157.
- 31 Seo, J. Y.; Kang, S. H.; Lee, M. R.; Choi, C. H.; Lee, S. H.; Cho, S.; Lee, J. H.; Baek, K. Y. Synthesis of thermo-controlled cyclic olefin polymers *via* ring opening metathesis polymerization: effect of copolymerization with flexible modifier. *Macromol. Res.*, **2022**, 30(3), 205–211.
- 32 Groh, W.; Zimmermann, A. What is the lowest refractive index of an organic polymer? *Macromolecules*, **1991**, 24(25), 6660–6663.
- 33 Okutsu, R.; Ando, S.; Ueda, M. Sulfur-containing poly(meth)acrylates with high refractive indices and high abbe's numbers. *Chem. Mater.*, **2008**, 20(12), 4017–4023.
- 34 Engler, A. C.; Wiradharma, N.; Ong, Z. Y.; Coady, D. J.; Hedrick, J. L.; Yang, Y. Y. Emerging trends in macromolecular antimicrobials to fight multi-drug-resistant infections. *Nano Today*, **2012**, 7(3), 201–222.
- 35 Cheng, Q. L.; Asha, A. B.; Liu, Y.; Peng, Y. Y.; Diaz-Dussan, D.; Shi, Z. S.; Cui, Z. C.; Narain, R. Antifouling and antibacterial polymer-coated surfaces based on the combined effect of zwitterions and the natural borneol. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(7), 9006–9014.

Research Article

Preparation and Performance Study of Novel High-performance Cycloolefin Optical Resins

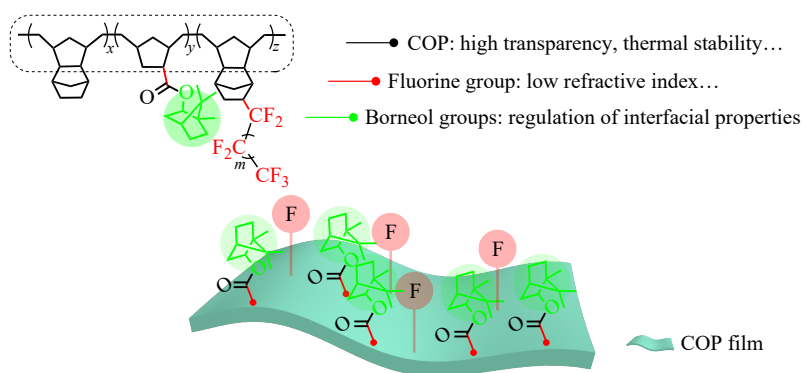
Ying-li Ding, Huan Gao, Li Pan*, Yue-sheng Li

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350)

Abstract With the rapid advancement of high-end optical devices, conventional commercial cycloolefin polymers (COPs) are facing increasing demands for enhanced performance and functional requirements. In this study, a series of functional cycloolefin polymers with low refractive index and tunable interfacial properties

* Corresponding author: Li Pan, E-mail: lilypan@tju.edu.cn

(hydrophobicity) as well as high glass transition temperatures (T_g) were designed and synthesized. Norbornene derivatives with a borneol framework and fluorinated tetracyclododecene derivatives were copolymerized *via* ring-opening metathesis polymerization (ROMP) followed by hydrogenation, enabling fluorine contents adjustable from 7.3 wt% to 25.1 wt%. The resulting cycloolefin polymers exhibited refractive index ($n_{589\text{ nm}}$) of 1.4789–1.5121 at 589 nm and Abbe numbers exceeding 59, along with excellent transmittance in the visible to near-ultraviolet region. These materials also demonstrated superior thermal stability ($T_g > 100\text{ }^\circ\text{C}$, thermal decomposition temperature $T_{d,5\%} > 246\text{ }^\circ\text{C}$), favorable mechanical strength, film-forming ability, and a wide thermal processing window ($T_{d,5\%} - T_g > 143\text{ }^\circ\text{C}$). Furthermore, by tuning the comonomer composition, the polymers maintained high transparency and amorphous characteristics while achieving a linear dependence of interfacial hydrophobicity on fluorine content. Benefiting from the incorporation of fluorine atoms and borneol units, the materials hold great potential for applications in biomedical optical lenses with anti-biofouling properties.



Keywords Cycloolefin polymers; Fluorinated polymers; Tunable interfacial properties; Low refractive index