

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.020

聚氨酯/吡啉衍生物复合材料的制备和非线性光学性能

高丽君, 王涵, 艾周漪澜, 周立明

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 河南省表界面科学重点实验室, 郑州 450000)

摘要: 为开发高性能非线性光学复合材料, 以 D- π -A 型吡啉衍生物(BTAPP)为功能单元、聚氨酯(PUR)为基体, 制备了一系列不同 BTAPP 含量(质量分数 0.01%、0.03%、0.05%)的 PUR/BTAPP 复合材料。通过傅里叶变换红外光谱仪、紫外-可见吸收光谱仪、热重分析仪、透光率/雾度测试仪及开孔 Z-扫描技术等对 PUR 复合材料的结构、热稳定性、透明性及非线性光学性能进行了系统表征。结果表明, BTAPP 的含量未引起 PUR/BTAPP 复合材料热重曲线的显著偏移, 复合材料的起始热分解温度均在 300 °C 左右, 具有良好的热稳定性; 随着 BTAPP 质量分数由 0.01% 增至 0.05%, PUR 复合材料由浅黄色变为黄色, 颜色逐渐加深, 同时, 透光率由 85.4% 下降至 72.9%, 透光率有所降低, 但仍具有良好的透明性。所有复合材料在 532 nm 波长下均呈现典型的反饱和吸收, 非线性吸收系数随 BTAPP 含量和入射能量的增加而提高, BTAPP 质量分数为 0.05% 时, 在 40 μ J 入射能量下, 复合材料的非线性吸收系数达到 4.3×10^{-11} m/W, 比 BTAPP 质量分数为 0.01% 时增加 30%。PUR 基体的交联网络有效抑制了 BTAPP 的聚集和分散不均, 实现了对非线性光学响应的协同增强。

关键词: 聚氨酯; 吡啉衍生物; 复合材料; 非线性光学; 反饱和吸收

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0178-07

Preparation and nonlinear optical performances of polyurethane/pyridine derivative composites

GAO Lijun, WANG Han, AI Zhouyilan, ZHOU Liming

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: To develop high-performance nonlinear optical composites, by using D- π -A type pyridine derivatives (BTAPP) as the functional unit and polyurethane (PUR) as the matrix, a series of PUR/BTAPP composites were prepared with different BTAPP contents (0.01 wt%, 0.03 wt% and 0.05 wt%). The structure, thermal stability, transparency and nonlinear optical properties of PUR composites were systematically characterized by Fourier transform infrared spectrometer, thermogravimetric(TG) analyzer, comprehensive thermal analyzer, transmittance/haze tester and open-aperture Z-scan technology. The results show that the content of BTAPP does not cause a significant shift in TG curve of PUR/BTAP composites, and the initial thermal decomposition temperature of the composites is around 300 °C, and it has good thermal stability. As the mass fraction of BTAPP increases from 0.01% to 0.05%, PUR composite changes from light yellow to yellow, and the color gradually deepens. At the same time, the transmittance decreases from 85.4% to 72.9%, indicating a slight decrease in transmittance but still maintaining good transparency. Under a wavelength of 532 nm, all composites display typical reverse saturable absorption. The nonlinear absorption coefficient of PUR composites increases with both BTAPP content and incident energy. When the mass fraction of BTAPP is 0.05%, the nonlinear absorption coefficient of PUR composite is 4.3×10^{-11} m/W at an incident energy of 40 μ J, which is 30% higher than 0.01% of mass fraction of BTAPP. The cross-linked network of PUR matrix effectively suppresses aggregation and uneven dispersion of BTAPP, achieving synergistic enhancement of the nonlinear optical response.

Keywords: polyurethane; pyridine derivative; composite; nonlinear optics; reverse saturable absorption

通信作者: 周立明, 教授, 研究方向为功能材料

收稿日期: 2026-05-02

引用格式: 高丽君, 王涵, 艾周漪澜, 等. 聚氨酯/吡啉衍生物复合材料的制备和非线性光学性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 178-184.

GAO Lijun, WANG Han, AI Zhouyilan, et al. Preparation and nonlinear optical performances of polyurethane/pyridine derivative composites [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 178-184.

在后 5G 及未来 6G 通信时代,光电子集成芯片面临着从电子信号处理向全光信号处理的范式转移^[1]。非线性光学(NLO)材料作为这一转化的核心,其在全光开关、高速电光调制和超快频率转换中的表现直接决定了通信带宽的物理上限^[2]。由于传统无机晶体(如磷酸二氢钾和铌酸锂)的加工性能差、响应带宽窄且非线性系数相对较低(源于受限的晶格离子位移),已难以满足集成光子器件微型化和超高速响应(飞秒量级)的要求^[3-4]。因此,开发具有优异非线性吸收系数、超快响应时间以及良好加工性的有机 π 共轭发色团体系已成为现代光子学研究的热点。

作为一种典型的缺电子六元杂环,吡啶因其氮原子的电负性导致的诱导效应,表现出极强的供受体相互作用能力,可用于构建高效电荷转移通道的模块^[5]。吡啶环的多活性位点特性允许研究者通过官能团化精确剪裁分子的空间对称性与偶极矩方向,从而在微观尺度上有效抑制由于强偶极-偶极相互作用引起的中心对称排列倾向(即“隔离效应”),从而提高 NLO 性能。在三阶非线性领域,吡啶基发色团展现了显著的反饱和吸收(RSA)和光克尔效应特性,这源于其激发态吸收截面远大于基态吸收截面的物理机制^[6-7]。

将非线性光学化合物与聚合物基体复合,是实现材料功能化与可加工性兼顾的有效途径。

赵德林等^[8]发现, C_{60} /聚氨酯胺薄膜中 C_{60} 质量分数从 0 增至 0.52% 时,透射率由 70% 降至 10%,光限幅阈值低于 25 mJ/cm^2 ,表现出明显的反饱和吸收效应。李佳轩等^[9]将硫化镉(CdS)与聚吡咯进行复合得到的聚吡咯/CdS 纳米复合材料的非线性折射率是纯聚吡咯的 2.4 倍,三阶非线性极化率为纯聚吡咯的 2.1 倍。通过浇铸法,将碳纳米管/二硒化钼复合材料加入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中制成的有机玻璃的透光率可达 65%,通过改变激光能量,有机玻璃可实现饱和吸收向反饱和吸收的转换,在光限幅和激光器领域有应用潜力^[10]。用具有光限幅性能的铱配合物(Ir1)改性 PMMA 得到的铱基金属聚合物复合材料具有好的耐热性、易成膜能和光通信、电光调制响应^[11]。聚合物基非线性光学复合材料在光限幅、光开关及激光防护等领域具有重要应用前景^[12-13]。

PUR 作为一种结构可调、力学性能优异的高分

子材料,在光学功能材料领域展现出独特优势^[14-15]。PUR 能够与功能分子形成氢键等非共价相互作用,有利于功能组分的均匀分散和长期稳定固定。更重要的是,PUR 的软硬段结构可通过调节多元醇和多异氰酸酯的种类、比例及分子量进行灵活设计,从而在保持良好光学透明性的同时,赋予复合材料好的力学性能、成膜性和加工性能^[16-17]。这些特性使 PUR 成为承载非线性光学发色团的基体材料,在光学视窗、光限幅器件、光调制器等领域展现出广阔的应用前景^[18-19]。Gowda 等^[20]设计并合成了两种 Y 型给体- π -受体(D- π -A)共轭结构的吡啶基发色团(VL 和 VM),并将其分别与两种二异氰酸酯单体聚合,制备了四种不同的 PUR 材料。其中,VM2 聚合物表现出最高的非线性吸收系数和最低的光限幅阈值($4.3 \times 10^{-13} \text{ W/m}^2$)。表明通过将杂环衍生物与 PUR 复合,有望实现多重性能的协同增强。尽管已经开展了大量关于非线性光学复合材料的研究,但仍存在发色团与聚合物基体相容性差,透光率与非线性性能相互制约等问题,导致应用场景受限。

D- π -A 型吡啶衍生物 BTAPP 具有强电荷转移能力,可获得高的非线性吸收系数。基于此,笔者以吡啶衍生物 BTAPP 作为功能基元,PUR 作为基体,制备了 PUR/BTAPP 复合材料。系统研究吡啶衍生物对复合材料热稳定性、光学透明性及非线性光学性能的影响规律,建立复合材料微观结构与宏观非线性光学性能之间的构效关系。复合材料在具有好的非线性光学性能的情况下,又保持高的透明性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚乙二醇 400(PEG 400):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTL)、偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;

N,N' -(((2-甲基吡啶-3,5-二基)双(乙炔-2,1-二基))双(4,1-亚苯基))双-(1-([2,2'-双噻吩]-5-基)甲亚胺)(BTAPP):自制。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR II, 德

国Bruker公司;

紫外-可见光谱仪:UV-3600 Plus,日本岛津公司;

透光率/雾度测定仪:WGT-S,上海精密科学仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA-50,日本岛津公司;

双4f相位成像(含Z-扫描)测量仪:WNLO-IDZ,苏州微纳激光光子技术有限公司。

1.3 PUR/BTAPP复合材料的制备

将10 g PEG-400和11.1 g IPDI加入100 mL圆底烧瓶中,在水浴锅中,恒温(25 °C)搅拌10 min。加入10 mg DBTL作为催化剂,持续搅拌40 min。接着加入6.5 g HEMA(封端剂)、2.7 mg BTAPP(结构如图1所示,BTAPP的加入量为PUR基体质量的0.01%)和0.082 8 g AIBN(作为热引发剂,引发自由基聚合),继续反应40 min后,将预聚体浇注至玻璃模具中,按照固化程序(30、40、50、60 °C各1 h,70 °C固化24 h)进行分步固化,得到BTAPP质量分数为0.01%的PUR/BTAPP复合材料。

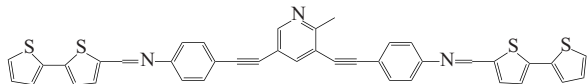


图1 化合物BTAPP的结构

Fig. 1 Structure of compound BTAPP

所有复合材料的制备步骤均与上述流程相同,仅BTAPP添加量不同。按照上述流程分别制备纯PUR(不加BTAPP)、BTAPP质量分数为0.03%的PUR/BTAPP复合材料(BTAPP加入量为8.1 mg)和0.05%的PUR/BTAPP复合材料(BTAPP加入量为13.5 mg)。

1.4 测试与表征

FTIR测试:先将溴化钾干燥,取一小块纯PUR或PUR/BTAPP复合材料与KBr粉末混合,研磨均匀、压片,采用FTIR仪测试得到红外光谱,扫描波数是400~4 000 cm^{-1} 。

紫外-可见吸收光谱测试:采用紫外-可见光谱仪,扫描速率为300 nm/min,测试PUR和PUR/BTAPP透明板材的吸光度。

透光率测试:采用透光率/雾度测定仪,将纯PUR或PUR/BTAPP透明板材置于透光口,按GB/T 2410-2008测试,在室温下重复测量三次并取平均值。

TG测试:采用TG分析仪,在氮气气氛下测试,

取5 mg左右已粉碎的纯PUR或PUR/BTAPP复合材料置于坩埚中,设置升温速率为10 °C/min,测试温度区间为30~600 °C。

Z-扫描测试:用能量计测量激光能量,并调节不同的入射光能量后,将PUR或PUR/BTAPP板材置于双4f相位成像测量仪Z轴,入射光波长为532 nm,激光脉冲宽度是15 ps,焦距是0.4 m,频率为10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 PUR/BTAPP复合材料的结构

纯PUR和PUR/BTAPP复合材料的FTIR谱图如图2所示,在3 400 cm^{-1} 处是—NH的伸缩振动吸收峰;2 800~3 000 cm^{-1} 为甲基(—CH₃)和亚甲基(—CH₂—)的伸缩振动吸收峰;1 720 cm^{-1} 处为羰基(—C=O)的伸缩振动吸收峰;1 120 cm^{-1} 处对应C—O—C的吸收峰,说明存在氨基键(—NHCOOCH₂—)。2 240 cm^{-1} 处未见明显IPDI中的—NCO基团的吸收峰,表明IPDI已完全参加反应。另外,在1 630 cm^{-1} 处没有出现HEMA中—C=C的伸缩振动吸收峰,这表明HEMA反应完全。由于BTAPP的含量较低,其对复合材料的FTIR谱图没有明显的影响。

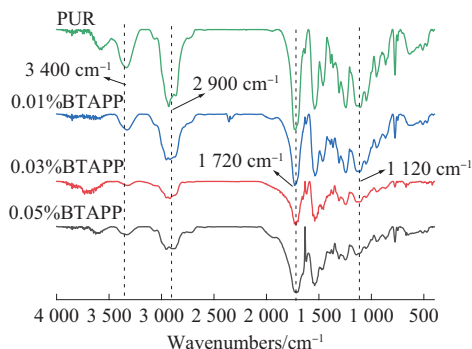


图2 PUR和不同BTAPP含量的PUR/BTAPP复合材料的FTIR谱图

Fig. 2 Infrared spectra of PUR and PUR/BTAPP composites with different BTAPP contents

图3为纯PUR和PUR/BTAPP复合材料的紫外-可见吸收光谱。由图3可知,纯PUR的吸收光谱的波长主要在400 nm以下,复合材料的吸收峰均比纯PUR宽,在波长小于500 nm的区域表现出较强的吸收,且随着BTAPP含量的增加,吸收峰发生红移,吸收谱带增宽主要来源于BTAPP分子中共轭骨架的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁以及伴随的分子内电荷转移过程^[21-22]。但在近红外光区域,复合材料仍具有良好的光学透明性。

2.2 PUR/BTAPP复合材料的热稳定性

纯PUR和PUR/BTAPP复合材料的TG曲线如

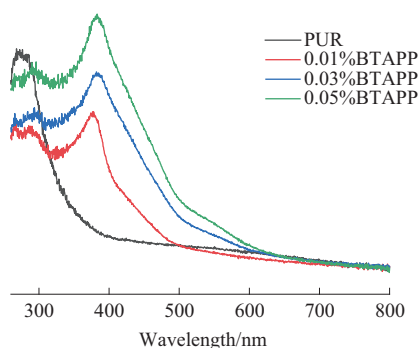


图3 纯PUR和PUR/BTAPP复合材料的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of PUR/BTAPP composites

图4所示。从图4可以看出,纯PUR和复合材料的TG曲线近似,BTAPP的加入对材料的耐热性影响不大,复合材料的起始热分解温度在300 °C左右。这一结果表明,PUR基体与BTAPP复合后,材料仍保持了优异的热稳定性,能够满足大多数光电器件在常规工作温度下的使用要求。

PUR/BTAPP材料的热裂解过程主要分为两个阶段。第一阶段出现在300~400 °C,对应于PUR基体中硬段结构的分解,包括氨基甲酸酯键的断裂以及异氰酸酯衍生物的挥发。第二阶段出现在400~500 °C,主要对应PUR软段(聚醚多元醇)的分解以及杂环衍生物发色团的降解^[23]。

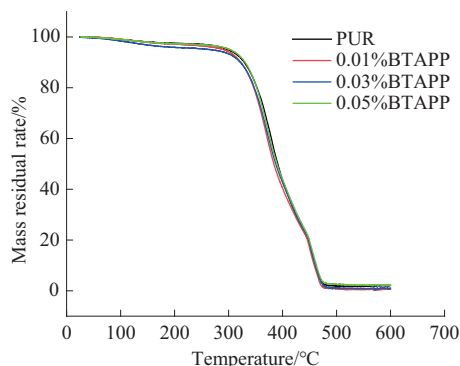


图4 纯PUR和PUR/BTAPP复合材料的TG曲线

Fig. 4 TG curves of pure PUR and PUR/BTAPP composites

2.3 PUR/BTAPP复合材料的光学透明性

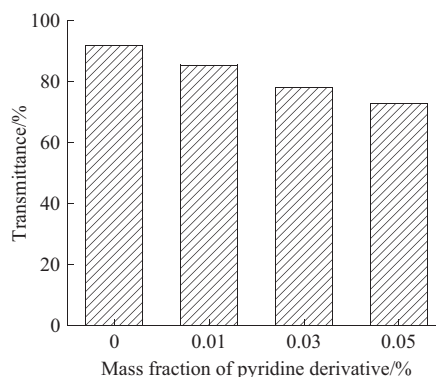
图5为PUR/BTAPP复合材料的实物图和透光率,从图5a可以看出,随着BTAPP含量的增加,复合材料的颜色逐渐变黄。

BTAPP质量分数由0.01%增加到0.05%,复合材料的透光率由85.4%下降至72.9%(图5 b),透光率逐渐降低。这是由于BTAPP加入到PUR后,复合材料的紫外-可见吸收光谱发生了红移(图3),吸收峰范围变宽,透光率有所降低,并且含量越大透

光率越低。由于BTAPP分子与PUR之间能形成氢键等非共价相互作用^[24],增加了相容性,使复合材料具有良好的透明性,透光率在70%以上,可以作为光学透明材料使用。



(a) Physical image



(b) Transmittance

图5 不同BTAPP质量分数的PUR/BTAPP复合材料的透光率

Fig. 5 Transmittance of PUR/BTAPP composites with different BTAPP mass fractions

2.4 PUR/BTAPP复合材料的非线性光学性能

在532 nm激光激发下,入射脉冲能量分别为10、20、40 μJ的条件下,采用开孔Z-扫描技术,测试了不同BTAPP质量分数(0.01%、0.03%、0.05%)的PUR/BTAPP复合材料的开孔Z-扫描曲线,并对Z-扫描曲线(图6)进行拟合,得到了非线性吸收系数(β),结果汇总于表1。

如图6所示,所有的PUR/BTAPP复合材料在Z=0 mm处,在不同入射能量下均呈现出谷形曲线,这是反饱和吸收行为的特征。同时对纯PUR材料进行Z-扫描测试,未见明显的非线性光学行为。此外,随着激光能量和BTAPP含量的增加,反饱和吸收效应变得更加明显,分散在PUR中的BTAPP在高能激发下发生非线性吸收。PUR/BTAPP复合材料拥有优异的非线性光学性能,这归因于PUR基体的三维网络结构有效限制了BTAPP的分子运动,通过空间位阻效应抑制分子间的聚集,形成物理包

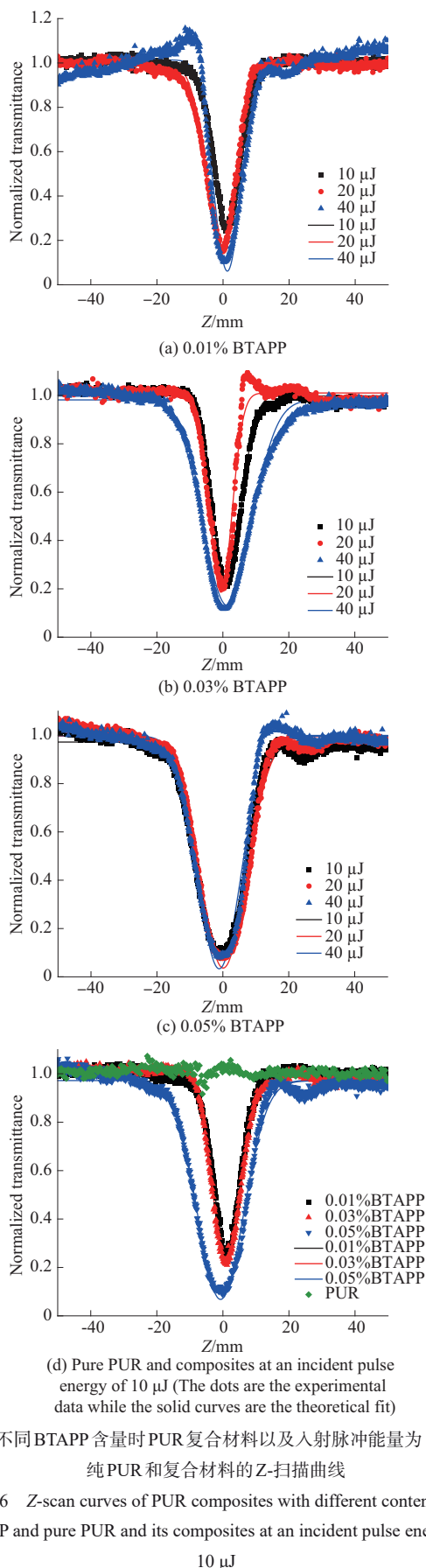


图6 不同BTAPP含量时PUR复合材料以及入射脉冲能量为10 μJ 下纯PUR和复合材料的Z-扫描曲线

Fig. 6 Z-scan curves of PUR composites with different contents of BTAPP and pure PUR and its composites at an incident pulse energy of 10 μJ

埋^[25],实现了BTAPP在基体中的均匀分散。这种刚性环境有效抑制了非辐射弛豫过程,延长了激发态寿命,使得激发态吸收有更充分的时间发生,从而增强非线性吸收效应。

从表1可以看出,在相同BTAPP含量条件下,复合材料的非线性吸收系数(β)随入射能量的增加呈现上升趋势。BTAPP质量分数为0.05%时,当入射能量从10 μJ 增至40 μJ 时,复合材料的 β 值由 $3.9 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 逐步提升至 $4.3 \times 10^{-11} \text{ m/W}$,增幅为10.3%。这一趋势表明,在较高激发强度下,材料的非线性吸收过程被有效增强。在相同入射能量条件下, β 值随BTAPP含量的增加而显著提高。入射能量为40 μJ 时,当BTAPP质量分数从0.01%增至0.03%时, β 值由 $3.3 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 升至 $3.7 \times 10^{-11} \text{ m/W}$;进一步增至0.05%时, β 值达到 $4.3 \times 10^{-11} \text{ m/W}$,比0.01%含量时提升了30%。这一结果表明,BTAPP在PUR基体中的含量是决定复合材料非线性吸收强度的关键因素之一。在较低含量范围内,BTAPP以分子级分散状态存在,增加含量可有效提高单位体积内BTAPP的量,从而增强宏观非线性光学响应。其增强机制可归结为以下几个方面:首先,PUR基体的刚性环境有效抑制了BTAPP的分子内运动和非辐射弛豫,延长了激发态寿命;其次,聚合物基体通过空间位阻效应抑制BTAPP聚集,实现了BTAPP在较高含量下的均匀分散;此外,PUR链段中的极性官能团(如氨基甲酸酯键、醚键)与BTAPP之间形成的相互作用,有助于稳定激发态偶极,增强分子内电荷转移效率。

表1 PUR/BTAPP复合材料在不同能量下的非线性吸收系数(β)

Tab. 1 Nonlinear absorption coefficients (β) of PUR/BTAPP composites at different energies

Mass fraction of BTAPP/%	Laser energy/ μJ	$\beta/\times 10^{-11}(\text{m} \cdot \text{W}^{-1})$
0.01	10	3.2
	20	3.3
	40	3.3
0.03	10	3.5
	20	3.7
	40	3.7
0.05	10	3.9
	20	4.2
	40	4.3

综上所述,PUR复合材料的非线性吸收系数随BTAPP含量及入射能量的增加而提高,其中0.05%含量的复合材料的非线性吸收系数最大($4.3 \times 10^{-11} \text{ m/W}$)。但是,BTAPP含量的增加对复合材料的线

性光学性能也产生影响,随着BTAPP含量的提高,复合材料在可见光区的透光率出现一定程度的下降(图5)。

从实际应用角度考虑,光学透明性与非线性光学性能之间存在权衡关系。BTAPP含量的增加可有效增强复合材料的非线性吸收系数,但会牺牲材料的光学透明性。因此,在具体应用中需根据使用场景对透明性的要求,合理选择BTAPP含量。

3 结论

(1)将BTAPP加入到PUR基体中,制备了一系列PUR/BTAPP复合材料,并对其微观结构与宏观性能进行了系统表征与分析。系统研究了BTAPP含量对复合材料光学透明性和非线性光学性能的影响规律。

(2)BTAPP的加入使复合材料的紫外-可见吸收光谱变宽,光学透明性随BTAPP含量的增加明显下降,但所有复合材料的透光率都在70%以上,仍具有较好的透明性。复合材料的起始热分解温度在300℃左右,热稳定较好。

(3)PUR/BTAPP复合材料均表现为反饱和吸收行为,非线性吸收系数随BTAPP含量及入射能量的增加而提高。BTAPP质量分数0.05%时,复合材料的非线性吸收系数可达 4.3×10^{-11} m/W, PUR基体通过空间位阻效应抑制BTAPP聚集,使其均匀分散,实现了对非线性响应的增强。复合材料具有一定的透明性和较好的非线性光学性能,在光学器件领域有一定的应用前景。

参考文献

- [1] MUCCHI L, SHAHABUDDIN S, ALBREEM M A M, et al. Signal processing techniques for 6G[J]. *Journal of Signal Processing Systems*, 2023, 95(4):435–457.
- [2] WANG H, CHEN L, WU Y, et al. Advancing inorganic electro-optical materials for 5 G communications: From fundamental mechanisms to future perspectives[J]. *Light: Science & Applications*, 2025, 14:1 798–1 832.
- [3] LI Z H, WANG R N, LIHACHEV G, et al. High density lithium niobate photonic integrated circuits[J]. *Nature Communications*, 2023, 14. DOI:10.1038/s41467-023-40502-8.
- [4] GANEEV R A, KULAGIN I A, RYASNYANSKY A I, et al. Characterization of nonlinear optical parameters of KDP, LiNbO₃ and BBO crystals[J]. *Optics Communications*, 2004, 229(1-6):403–412.
- [5] VIJAY A, SINGH R K. Advancements in pyridine-based charge transporting materials for perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2025, 36. DOI: 10.1007/s10854-025-14285-9.
- [6] CESARETTI A, SPALLETTI A, ELISEI F, et al. The role of twisting in driving excited-state symmetry breaking and enhanced two-photon absorption in quadrupolar cationic pyridinium derivatives[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(31): 16 739–16 753.
- [7] GOWDA P B R, BHOVI V K, ABITH M, et al. Y-shape pyridine-based D- π -a chromophores for improved nonlinear optical properties and optical limiting in polyurethanes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1336. DOI:10.1016/j.molstruc.2025.142102.
- [8] 赵德林, 郭胜利. C60 聚氨酯胺薄膜的非线性光学特性的研究[J]. *光电子技术与信息*, 2006, 1(3):28–33.
ZHAO Delin, GUO Shengli. Study on nonlinear optical property of C60-containing polyurethane-urea film[J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2006, 1(3):28–33.
- [9] 李佳轩, 董延茂, 朱广爱, 等. 界面聚合-原位制备聚吡咯/CdS 纳米复合材料及其非线性光学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(4):142–147.
LI Jiaxuan, DONG Yanmao, ZHU Guangai, et al. Preparation and optical properties of polypyrrole/cadmium sulfide nanocomposites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(4): 142–147.
- [10] 孙悦, 曲斌, 全保刚. 碳纳米管/二硒化钼有机玻璃的非线性吸收、非线性散射和光限幅特性[J]. *物理学报*, 2018, 67(23): 182–189.
SUN Yue, QU Bin, QUAN Baogang. Nonlinear absorption, nonlinear scattering, and optical limiting properties of carbon nanotube/molybdenum diselenide organic glass[J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(23):182–189.
- [11] 陈睿祺, 李国昌, 胡来, 等. 铱配合物及其聚合物的非线性光学与光限幅性能[J]. *中国激光*, 2026, 53(7):457–468.
CHEN Ruiqi, LI Guochang, HU Lai, et al. Nonlinear optical and optical limiting properties of iridium complexes and their polymers[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2026, 53(7):457–468.
- [12] 郝红, 梁国正, 范小东. 非线性光学聚合物材料的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(3):35–39.
HAO Hong, LIANG Guozheng, FAN Xiaodong. Progress on nonlinear optical polymeric materials[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2003, 19(3):35–39.
- [13] 郭玉梅, 谈莉, 黄文博, 等. 一种氧化石墨烯-酞菁复合材料及其非线性光学性能[J]. *化工进展*, 2021, 40(11):6 262–6 269.
GUO Yumei, TAN Li, HUANG Wenbo, et al. A graphene oxide-phthalocyanine composite material and its nonlinear optical properties[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(11):6 262–6 269.
- [14] LIU Y L, WANG X, ZHANG B, et al. Ultrastable waterborne nanocomposite coating of polyurethane and zirconia nanoparticles to avoid rainbow effect on polyester-based superficial hardening films[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(1):244–251.
- [15] 孙瑞兵, 李昀伦, 张韬, 等. 高强度透明MDI基聚氨酯弹性体的

- 合成与性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(1):1–10.
- SUN Ruibing, LI Yunlun, ZHANG Tao, et al. Synthesis and properties of high strength and transparent polyurethane elastomers with MDI[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1):1–10.
- [16] XU J, WANG X Y, RUAN H W, et al. Recent advances in high-strength and high-toughness polyurethanes based on supramolecular interactions[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13(17):2 420–2 441.
- [17] LEE D K, TSAI H B, TSAI R S, et al. Preparation and properties of transparent thermoplastic segmented polyurethanes derived from different polyols[J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(5):695–701.
- [18] DANG H C, ZHANG Z L, SUN R B, et al. Construction of a transparent, robust, shape-memory and self-healing MDI-based polyurethane elastomer[J]. Polymers, 2025, 17(9). DOI: 10.3390/polym17091243.
- [19] SHEVCHENKO V V, SIDORENKO A V, BLIZNYUK V N, et al. Azo-containing polyurethanes with nonlinear-optical properties [J]. Polymer Science Series A, 2013, 55(1):1–31.
- [20] GOWDA P B R, BHOVI V K, ABITH M, et al. Y-shape pyridine-based D- π -a chromophores for improved nonlinear optical properties and optical limiting in polyurethanes[J]. Journal of Molecular Structure, 2025, 1336. DOI:10.1016/j.molstruc.2025.142102.
- [21] CHEN P K, MARSHALL A S, CHI S H, et al. Luminescent quadrupolar borazine oligomers: Synthesis, photophysics, and two-photon absorption properties[J]. Chemistry-A European Journal, 2015, 21(50):18 237–18 247.
- [22] COE B J, HARRIS J A, BRUNSCHWIG B S, et al. Contrasting linear and quadratic nonlinear optical behavior of dipolar pyridinium chromophores with 4-(dimethylamino)phenyl or ruthenium (II) ammine electron donor groups[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(33):10 418–10 427.
- [23] PAGACZ J, HEBDA E, JANOWSKI B, et al. Thermal decomposition studies on polyurethane elastomers reinforced with polyhedral silsesquioxanes by evolved gas analysis[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 149:129–142.
- [24] WOO H Y, LEE K S, SHIM H K. New polyurethane for second-order nonlinear optics[C]//American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, 1998, 39(2): 1 095 – 1 096.
- [25] ZHANG C, WANG C G, YANG J L, et al. Electric poling and relaxation of thermoset polyurethane second-order nonlinear optical materials: role of cross-linking and monomer rigidity[J]. Macromolecules, 2001, 34(2):235–243.