http://pmse.scu.edu.cn

含磷超支化有机硅树脂的合成及其对水性聚氨酯阻燃性能的影响

李玉帅, 魏兆博, 蒋晓霖, 袭 锴
(高性能高分子材料与技术教育部重点实验室 南京大学化学化工学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 针对水性聚氨酯(WPU)的易燃问题,文中设计了一种以 Si—O—Si 为骨架的含磷超支化有机硅树脂(PHPSi),并以此改性 WPU,得到了 PHPSi/WPU。利用红外、核磁等对 PHPSi 进行结构表征,对改性的 WPU 进行力学强度、热稳定性、极限氧指数、锥形量热等性能进行测试分析。结果表明,PHPSi 成功合成,添加 10% PHPSi 改性的 WPU 具有优异的综合性能。拉伸强度达到了 75 MPa,与纯 WPU 相比,LOI 从 21.8%提升至 25.7%,垂直燃烧实验表明,改性 WPU 点燃后能自熄,且熔滴物大幅降低,总热释放量和烟生成量分别降低了 36.4 MJ/m^2 和 1.1 m^2,600 ℃时残余质量高达 18.9%。

关键词: 含磷超支化有机硅树脂;水性聚氨酯;阻燃
中图分类号: TQ323.8 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)05-0036-09

聚氨酯(PU)是一种重要的高分子材料,因其优异的耐磨性、耐化学品性及力学性能等广泛应用于众多领域,如建筑[1]、电子[2]、交通运输[3]等。其中,水性聚氨酯(WPU)由于使用过程中仅有极少量挥发性有机化合物(VOC)的优势受到了人们的青睐,广泛应用于涂料[4]、胶黏剂[5]、油墨[6]和生物医用材料[7]领域。然而,其分子结构中含有大量的 C 和 H,导致其极易被点燃,容易引发火灾,造成严重的安全隐患,这很大程度限制了 WPU 的应用。因此,提升 WPU 的阻燃能力具有极其重要的实际应用价值。

目前,提升 WPU 阻燃能力的常用方法是添加阻燃剂。一般来说,添加卤素能大大提高聚合物阻燃性,但燃烧时会产生有毒气体和腐蚀性物质[8],因此,无卤阻燃的发展是必然的。聚硅氧烷具有良好的加工性能、高柔韧性、高热稳定性、低热释放速率,且在燃烧过程中不会释放有毒气体,能作为绿色阻燃剂改性 WPU[9]。然而单独使用聚硅氧烷对 WPU 的阻燃能力提升有限,一般需要其他高效阻燃剂如磷等协同作用。Cui 等[10]以羟基苯甲醛、3-氨基丙醇和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料,合成了一种硅磷协同阻燃剂,用以改性 WPU。阻燃剂分解可产生 PO·和 HPO·自由基,与 H·和·OH 自由基结合能中断燃烧反应[11],Si 可产生特殊的绝缘 SiO_2 层,能提高热氧化稳定性,并且 Si 可以有效平衡 WPU 的其他性能,使 WPU 的力学性能和耐低温性有所提高。因此,采用硅磷复合体系发挥协同作用,可制备综合性能优异的树脂[12]。

然而,现有硅磷协同阻燃剂多为小分子或线性结构,耐热性和耐水解性较差[13]。硅磷协同阻燃剂一般分为添加型和反应型,添加型阻燃剂改性 WPU 会由于阻燃剂分散效果不佳导致 WPU 的力学强度大幅下降;而反应型阻燃剂由于要占用反应位点,加入量有限,导致 WPU 的阻燃能力提升受限。基于此,本文设计了合成一种含磷酸酯的超支化有机硅树脂,其分子骨架上大量的 Si—O—Si 键保证了其较高的热稳定性,丰富的官能团结构能带给 WPU 更

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0081
收稿日期: 2025-06-07
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(020514380274)
通讯联系人: 袭锴, 主要从事功能材料的设计及性能调控研究, E-mail: xikai@nju.edu.cn

高的交联密度,降低其受热时的熔体黏度,有效减少燃烧时的熔滴滴落。本文对不同 PHPSi 添加量下 WPU 的基础性能和阻燃性能进行了测试分析,得到了综合性能优异的改性 WPU。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

甲苯二异氰酸酯(TDI,98%)、聚己二酸丁二醇酯(PBA,$\overline{M}_n=2\times10^3$)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL,95%):上海麦瑞尔生化科技有限公司;二羟甲基丁酸(DMBA,98%)、间苯二甲胺(MXD,99%)、羟甲基磷酸二乙酯(DMP,98%)、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯(THEIC,98%):天津希恩思生化科技有限公司;三乙胺(TEA,99%):上海梯希爱化成工业发展有限公司;无水乙醇、浓盐酸:分析纯,南京化学试剂股份有限公司;异氰酸酯基三甲氧基硅烷(99%)、γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560,99%):南京能德新材料技术有限公司;去离子水:实验室自制。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Tensor Ⅱ型,瑞士 Bruker 公司;核磁共振波谱仪(NMR):AVANCE Ⅲ HD-500 型,瑞士 Bruker 公司;热重-差示扫描量热同步分析仪:STA449F3 型,德国 Netzche 公司;万能材料试验机:5967 型,美国 Instron 公司;氧指数测定仪:JF-3 型,上海诚卫仪器科技有限公司;锥形量热仪:英国 FTT 公司;扫描电子显微镜:S-4800 型,日本 Hitachi 公司;旋转黏度计:ROTAVISC 型,德国 IKA 公司。

1.2　含磷超支化有机硅树脂 PHPSi 的合成

合成路线如 Fig.1 所示,参考笔者课题组含磷超支化有机硅树脂合成专利,得到侧基含磷超支化有机硅树脂[14],记为 PHPSi。

1.3　阻燃水性聚氨酯 PHPSi/WPU 的制备

乳液合成采用丙酮法,制备路线如 Fig.2 所示。首先将 PBA 在 110 ℃真空脱水 2 h,取 1 个 500 mL 配有机械搅拌的三口烧瓶,加入已脱水的 PBA(100 g,0.05 mol),加热融化,然后加入 TDI(27.8 g,0.16 mol)在 90 ℃反应 2 h,接着加入 DMBA(7.4 g,0.05 mol)和 THEIC(5.2 g,0.02 mol),降温至 80 ℃反应,反应过程中黏度不断增大,加入一定量丙酮回流反应,2 h 后降温。降温至 40 ℃左右加入 TEA(5.1 g,0.05 mol)中和,中和完成后快速搅拌,加入一定量去离子水进行乳化,控制固含量保持在 35%左右,在乳化过程中加入后扩链剂 MXD(6.1 g,0.045 mol)和质量分数 10%的 PHPSi(16.8 g,10%),保证 PHPSi 与 WPU 充分接触,共同乳化,在 50 ℃熟化 30 min 得到稳定的聚氨酯乳液,记为 10% PHPSi。

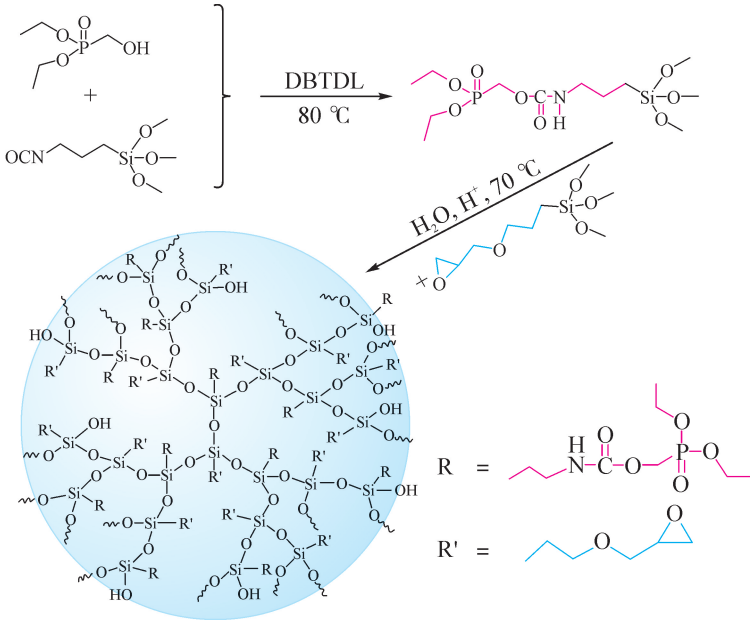


Fig. 1　Synthetic route of PHPSi

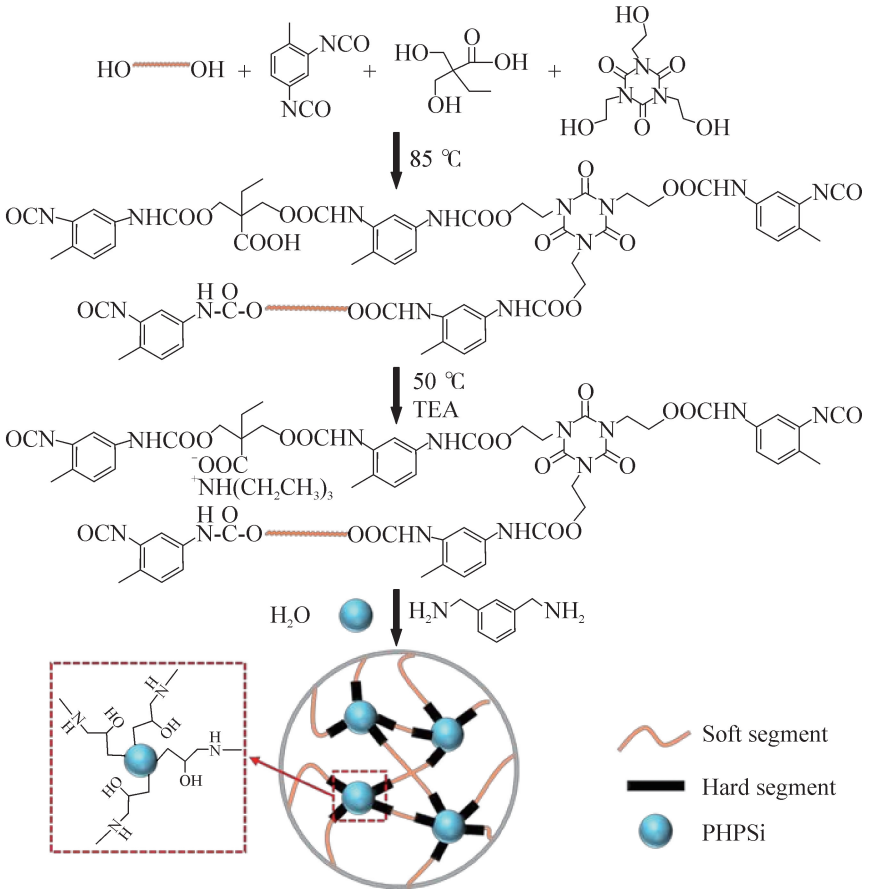


Fig. 2 Preparation route of PHPSi/WPU

将制备好的聚氨酯乳液取一定量倒入 100 mm×100 mm×10 mm 的聚四氟乙烯模具中,在室温静置 48 h 后乳液成膜,然后将其放入 70 ℃烘箱中 8 h,最后放入真空烘箱中抽至质量恒定,得到 WPU 薄膜,干燥储存。

1.4 测试与表征

1.4.1 黏度测试:采用旋转黏度计进行测试。选用二号转子,转速为 60 r/min,测试温度为 25 ℃。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱分析:使用 ATR 模块进行测试。扫描范围为 400~4000 cm^{-1},扫描次数为 32 次,图谱分辨率为 4 cm^{-1}。

1.4.3 核磁共振分析:溶剂为氘代氯仿,测试温度为 25 ℃,磁场为 400 MHz。

1.4.4 热重分析:测试分别在空气和氮气氛围中进行,样品质量为 5~10 mg,升温速率为 10 ℃/min,温度范围为 30~600 ℃。

1.4.5 极限氧指数测试:测试参考国标 GB/T 2406.2—2009 进行。测试前将样品切割成 100 mm×10 mm×3 mm 的样条,使氮/氧气体在 23 ℃混合,控制混合气体以 400 mm/s 的流速通过燃烧筒,调节氧气和氮气比例,测试燃烧至 50 mm 处所需要的最小氧气浓度,计算极限氧指数值。

1.4.6 垂直燃烧测试:将试样制成 125 mm×10 mm×3 mm 的样条,一端固定在垂直夹具上,使其垂直悬挂,点燃试样另一端,记录点燃垂直燃烧情况。

1.4.7 锥形量热测试:采用锥形量热仪进行燃性能测试。参照国标 GB/T 16172,样品尺寸为 100 mm×100 mm,厚度为 4 mm。按照标准 ISO 5660—1—2006 测试,热辐射流量设置为 35 kW/m^2。

1.4.8 力学性能测试:使用万能材料试验机进行测试。样品及测试标准参照国标 GB/T 528—2009。哑铃状试样,试验长度 10 mm,厚度 2 mm,头部宽度 8.5 mm,狭窄部分宽度 4 mm,拉伸速度为 200 mm/min。每组样品选 5 个平行样品测试,测试结果取平均值。

1.4.9 扫描电子显微镜表征:利用扫描电子显微镜

对材料表面进行分析。将样品用导电胶固定在样品台上,对样品表面进行喷金处理以增加其导电性,在 15 kV 的加速电压下对样品进行电镜观察。利用 EDS 对燃烧完的材料表面进行元素含量及组成分析。

2　结果与讨论

2.1　PHPSi 结构表征

Fig.3(a)为合成的 PHPSi 实物图,可以看到,其为无色透明液体,常温时黏度为 320 mPa·s,且能稳定分散在水中,具有很好的改性 WPU 条件。Fig.3(b)为 PHPSi 及其原料的红外光谱图。图中可以看到,PHPSi 在 3300 cm^{-1} 处附近有 1 个宽峰,是硅烷氧基水解出的 Si—OH 和氨基甲酸酯的 —NH— 红外吸收峰,同时,2250 cm^{-1} 处的 —NCO 吸收峰消失,且在 1720 cm^{-1} 处新生成了 1 个 C═O 吸收峰,说明异氰酸酯基丙基硅烷偶联剂的 —NCO 和 DMP 中的 —OH 成功发生反应,形成了氨基甲酸酯键;在 1100 cm^{-1} 处附近,新形成了 1 个红外吸收峰,这是硅烷氧水解缩合生成的 Si—O—Si 键的红外吸收峰[15],从而初步证明了 PHPSi 的成功合成。

Fig.3(c, d)为 PHPSi 的核磁氢谱、硅谱图。Fig.3(c)中,δ1.36 和 δ4.19 为 DMP 中乙氧基的特征峰,δ3.86 为羟甲基的特征峰。δ6.76 为生成的氨基甲酸酯的特征峰,说明设计的反应成功发生;δ0.56,δ1.51 和 δ3.18 归属于异氰酸酯基丙基的特征峰,δ3.55 为未反应的甲氧基的特征峰,说明存在部分甲氧基未水解缩合反应。δ2.35 和 δ2.74 是 KH560 环氧基团的特征峰,证明环氧基团反应到 PHPSi 中。对于超支化聚合物,支化度(DB)是表征其支化结构的重要参数,其中,D 代表支化链节,L 代表线性链节,T 代表封端链节。Fig.3(d)的核磁硅谱中,可以发现,图中存在 D,L 和 T 3 种硅,利用式(1)计算可以得到支化度为 0.71[16],证明所合成的 PHPSi 是具有高度支化结构的超支化聚合物。

$$DB=\frac{2D}{2D+L} \tag{1}$$

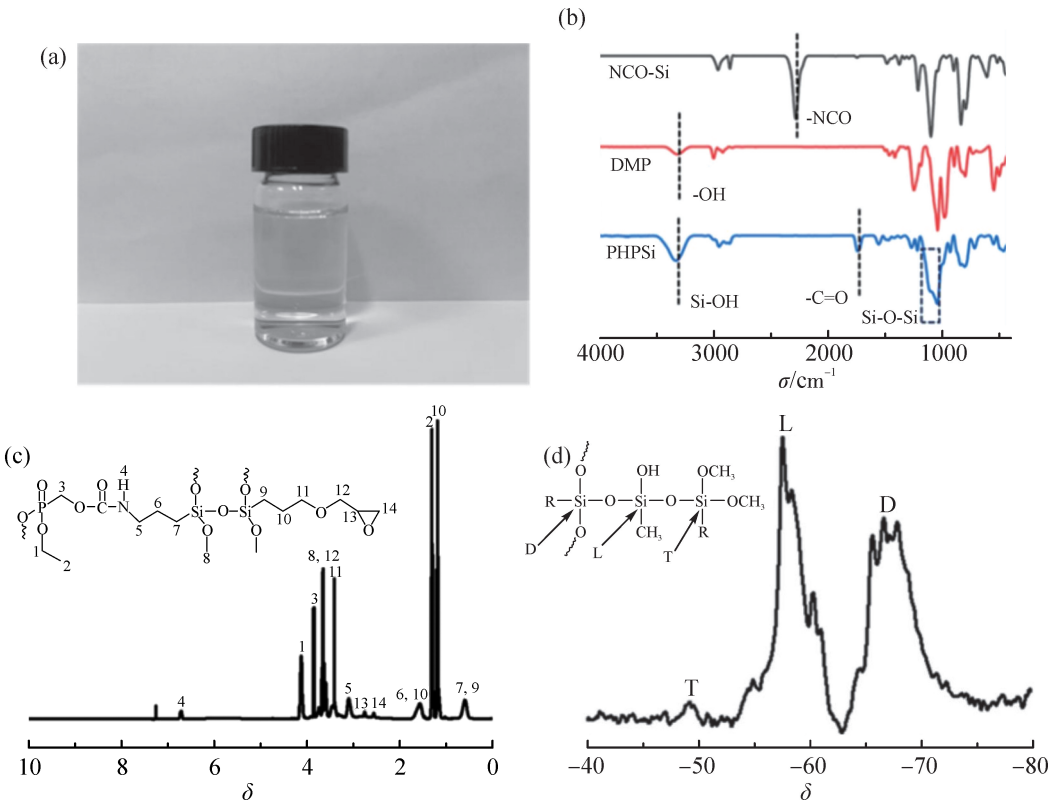


Fig. 3　(a) Physical image, (b) FT-IR, (c) ^{1}H-NMR and (d) ^{29}Si-NMR spectra of PHPSi

2.2 PHPSi/WPU 的力学和热性能分析

Fig.4(a)为不同质量分数 PHPSi 改性 WPU 的乳液及固化实物图。图中可以看出,各组乳液稳定性良好,固化的膜均表现出良好的透明性,说明 PHPSi 与 WPU 之间相容性很好,这是由于 PHPSi 能以化学键的形式反应到 WPU 的分子链中。Fig.4(b)为 PHPSi/WPU 拉伸测试图。可以发现,随着 PHPSi 加入量增多,拉伸强度先增大后减小,断裂伸长率逐渐降低。改性 WPU 薄膜最大拉伸强度为 75 MPa,相较于改性前提升了 15.6 MPa。这是由于 PHPSi 的加入使 WPU 固化薄膜交联密度提升,形成更多物理交联点,并且氨基甲酸酯和 PHPSi 环氧形成氢键,使材料的力学性能得到提升[17],添加 10% PHPSi 的 WPU 薄膜,表现出最佳的力学性能。Fig.4(c)为 PHPSi/WPU 的 TGA 测试图。WPU 在 250 ℃时开始分解,而添加 PHPSi 的 WPU 均表现出更低的初始热分解温度,这是由于 PHPSi 中存在大量的磷酸酯基团,P—O—C 键受热易分解。此外,PHPSi 的加入降低了 WPU 薄膜的最大热失重速率,减缓了 WPU 的分解,且加入 PHPSi 的 WPU 薄膜残余质量明显增加,

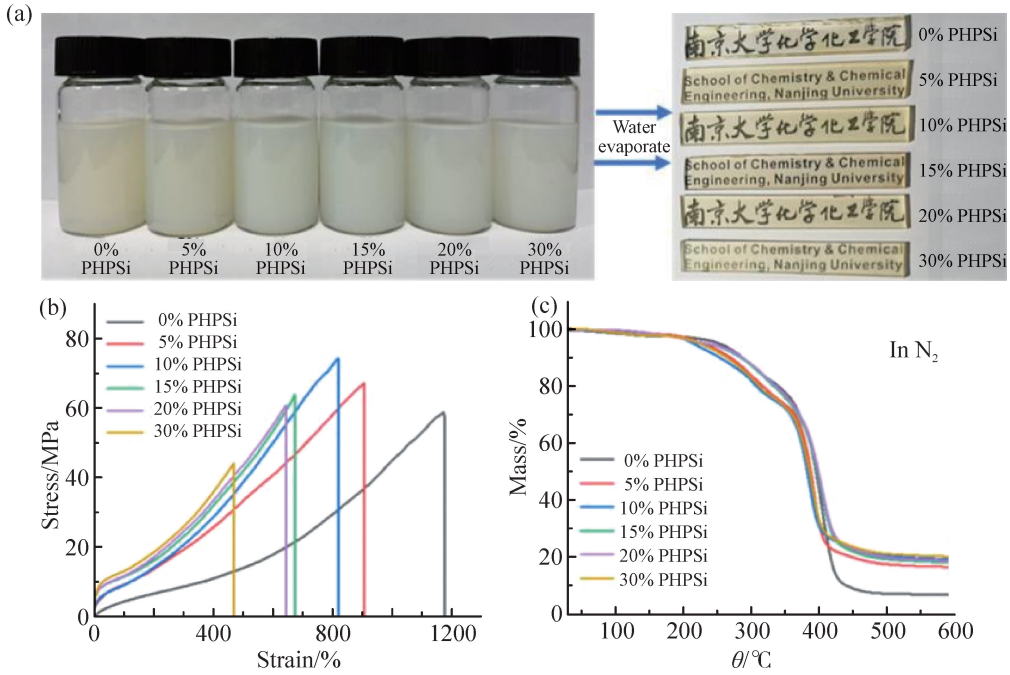


Fig. 4 (a) Physical images, (b) stress-strain curves and (c) TGA curves of PHPSi/WPU

由 6.3%最高提升至 19.8%。这得益于 PHPSi 中大量的 Si—O—Si 键,其热稳定性较高,且分解后能与 WPU 共同成炭;同时,磷酸酯受热分解能促进 WPU 炭化,硅磷协同作用共同形成高热稳定的碳磷硅杂化层,阻止 WPU 的进一步热分解。

2.3 PHPSi/WPU 阻燃性能分析

2.3.1 PHPSi/WPU 极限氧指数分析:Fig.5 为 PHPSi/WPU 极限氧指数测试结果。可以看到,未改性 WPU 极限氧指数为 21.8%,加入 5%,10%和 15% PHPSi 的 WPU 极限氧指数提升至 23.9%,25.7%和 27.2%,说明 15% PHPSi 改性的 WPU 已为难燃物,这归因于 PHPSi 中丰富的 P 和 Si 含量带来的协同

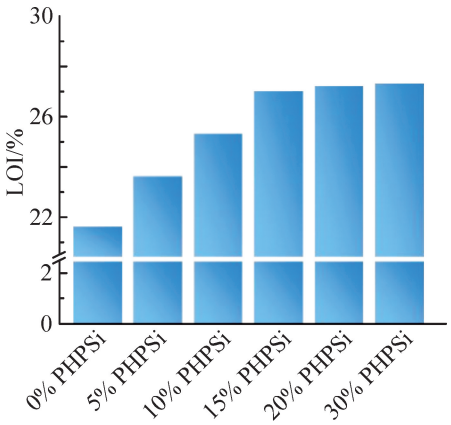


Fig. 5 LOI of PHPSi/WPU

阻燃效果。15% 后继续添加 PHPSi 对 WPU 的极限氧指数提升不大,添加 20% 和 30% PHPSi 的 WPU 极限氧指数分别提升至 27.4% 和 27.5%。综上,加入少量 PHPSi 能大幅提升 WPU 的阻燃能力。

2.3.2 PHPSi/WPU 垂直燃烧分析:对 PHPSi 改性的 WPU 进行垂直燃烧测试。由 Fig.6 可以看到,未添

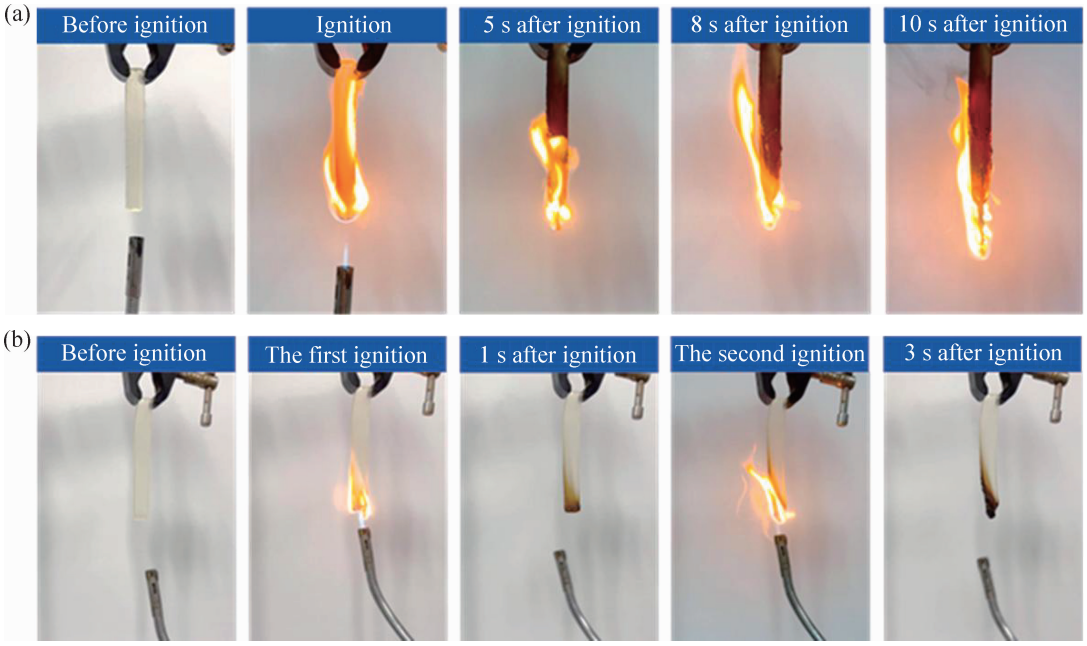


Fig. 6　Vertical burn test of (a) 0% PHPSi/WPU and (b) 10% PHPSi/WPU

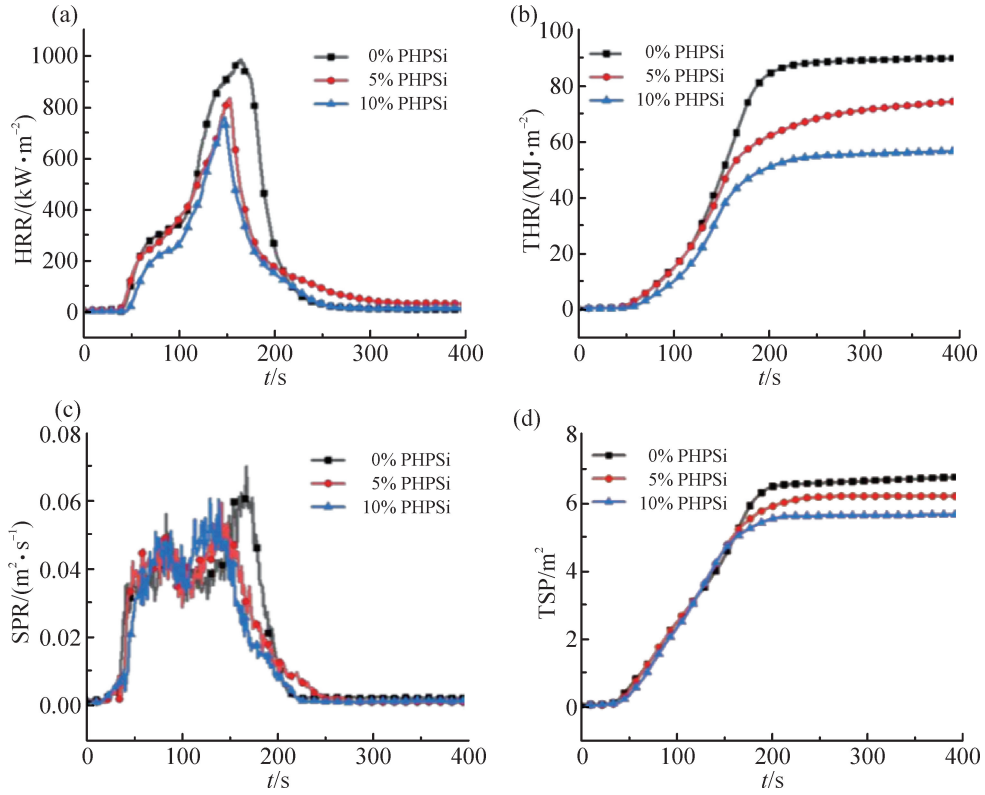


Fig. 7　(a) HRR, (b) THR, (c) SPR and (d) TSP curves of PHPSi/WPU

加 PHPSi 的 WPU 点火后不会熄灭,并随着燃烧出现大量熔滴。添加 10% PHPSi 后,第 1 次点火后 1 s 快速熄灭,第 2 次点火也在 3 s 后自熄。这主要得益于 PHPSi 中的磷带来的自由基淬灭作用,在改性 WPU 燃烧时,磷酸酯分解捕获淬灭 H·和·OH,使燃烧停止。同时可以看到,添加 PHPSi 的 WPU 燃烧速度减缓,是由于 PHPSi 中的硅在燃烧过程中可以形成致密的保护层,隔绝外界氧气进入材料内部,减缓 WPU 的燃烧速度,并降低其燃烧时熔滴物的形成。证明 PHPSi 对 WPU 的阻燃性能有很大的提升作用。

2.3.3 PHPSi/WPU 锥形量热分析:对 PHPSi/WPU 进行锥形量热测试,结果如 Fig.7 和 Tab.1 所示。未改性 WPU 点火时间为 33 s,随着 PHPSi 的加入,10% PHPSi 加入的 WPU 点火时间最长延长至 41 s,这说明加入 PHPSi 的 WPU 更难被点燃。完全燃烧后,总热释放量(THR)由 90.0 MJ/m^2 降低至 53.6 MJ/m^2,降低了 40.4%,这是由于 PHPSi 的加入能强化 WPU 燃烧处的炭层,隔绝热量传递,达到更少的热释放。总烟雾释放量(TSP)由 6.7 m^2 降低至 5.6 m^2,相较未改性降低了 16.4%。最大质量损失率由 0.4 g/s 降低至 0.31 g/s,说明添加 PHPSi 的 WPU 分解减缓。热释放量和烟雾释放量的降低表明改性 WPU 危害性更小,这说明 PHPSi 的加入带给 WPU

Tab. 1 Cone calorimetric data of PHPSi/WPU

PHPSi content /%	TTI /s	THR /(MJ·m^{-2})	TSP /m^2	pMLR /(g·s^{-1})
0	33	90.0	6.7	0.40
5	37	74.5	6.2	0.34
10	41	53.6	5.6	0.34

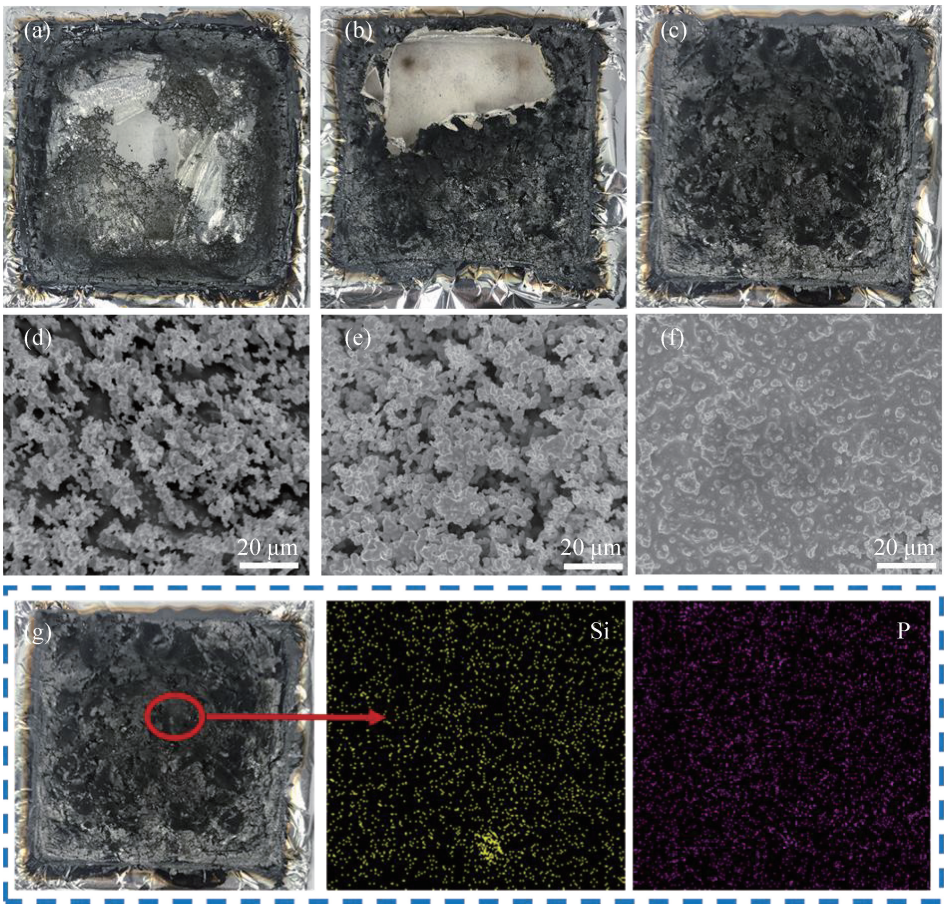


Fig. 8 Physical images of residual carbon of PHPSi/WPU: (a) 0% PHPSi, (b) 5% PHPSi, (c) 10% PHPSi; SEM images of residual carbon of PHPSi/WPU: (d) 0% PHPSi, (e) 5% PHPSi, (f) 10% PHPSi; (g) EDS images of residual carbon of 10% PHPSi/WPU

更好的阻燃能力。

Fig.8(a~f)为锥形量热测试的剩余物实物图与SEM 图。可以发现,未改性的 WPU 几乎完全烧尽,添加 PHPSi 的 WPU 燃烧后有一层黑色的炭化物质,正是这层物质隔绝了材料与外界的接触,从而能够实现阻燃。对其进行 SEM 表征,可以看到,未改性 WPU 炭层存在较多的缺陷,有很多孔洞,这些孔洞能将热量传输到 WPU 材料内部,给予燃烧充分的条件,持续燃烧。而添加 5% PHPSi 的 WPU 中孔洞数量大幅减少,添加 10% PHPSi 时孔洞几乎完全消失,说明 PHPSi 受热分解能形成致密的保护层,保护材料免受火焰侵蚀。由此分析,PHPSi 的阻燃机理符合凝聚相阻燃机理,作用在凝聚相中,形成致密的炭层保护内部材料。

Fig.8(g)为添加 10% PHPSi 制备的 WPU 薄膜燃烧后的 EDS 元素分布图。结果表明,残炭中约 4.2% 的硅原子和 2.0% 的磷原子,且 Si 和 P 均匀分散在炭层表面,这得益于 PHPSi 与 WPU 之间良好的相容性,也说明 PHPSi 作用于改性 WPU 的燃烧表面。PHPSi 在受热分解后形成了稳定的 SiO_2,磷参与促进成炭形成 P/C 化合物,从而在 WPU 燃烧表面形成稳定的屏障保护内部材料。

3　结论

本文设计合成了一种含磷超支化有机硅树脂 PHPSi,通过化学反应将其共聚到 WPU 分子链中,制备了兼具阻燃和综合性能的 PHPSi/WPU 材料。PHPSi 的加入,使 WPU 的拉伸强度最高提升了 15.6 MPa,600 ℃时残炭最高提升至 19.8%。PHPSi 大幅提升了 WPU 的阻燃能力,极限氧指数由 21.8% 最高提升至 27.5%。添加 10% PHPSi 的 WPU 在连续 2 次垂直燃烧点火测试时均在 3 s 内自熄,熔滴现象也得到显著改善。锥形量热测试中点火时间提升了 8 s,总热释放量降低了 40.4%,总烟释放量降低了 16.4%。燃烧残余物 SEM 表明,添加 PHPSi 的 WPU 炭层更为致密,孔洞少,使其阻燃性能加强,表现出了凝聚相阻燃机理。PHPSi/WPU 具有优异的综合性能,使其能更安全的应用在建筑、汽车等领域,PHPSi 的设计也为 WPU 的阻燃提供了新思路。

参考文献:

[1] Ustaoglu A, Kurtoglu K, Yaras A. A comparative study of thermal and fuel performance of an energy-efficient building in different climate regions of Turkey[J]. Sustainable Cities and Society, 2020, 59: 102163.

[2] Wang Q, Xia T, Wu W, *et al*. Flexible, all-solid-state supercapacitors derived from waste polyurethane foams[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133228.

[3] Koyama A, Akira Y, Mitabe H, *et al*. Field experiment of vibration characteristics of lightweight embankments converted from bridges using rigid polyurethane foam-filling under traffic load[J]. Case Studies in Construction Materials, 2023, 18: e01756.

[4] Mantala K, Crespy D. Waterborne polyurethane transparent coatings for self-healing at room temperature[J]. Macromolecules, 2025, 58: 3450-3459.

[5] Zhang Z, Bian Y, Li Z, *et al*. Smart construction of metal chelating for enhancing waterborne polyurethane multi-crosslinked soybean meal adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2024, 132: 103725.

[6] Ye X A, Zhou X, Zeng X Y, *et al*. Conductive composite inks comprised of waterborne polyurethane, silver nanosheets, and heat-treated MXene nanosheets for electromagnetic shielding and thermal management[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7: 19075-19088.

[7] Patti A, Acierno D. Structure-property relationships of waterborne polyurethane (WPU) in aqueous formulations[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 29: 589-606.

[8] 张栋科, 杨启航, 赵海洋, 等. DOPO 衍生物阻燃剂制备及其对乙烯-醋酸乙烯酯性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(5): 17-25.
Zhang D K, Yang Q H, Zhao H Y, *et al*. Preparation of DOPO derivative flame retardant and their effects on properties of ethylene vinyl acetate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(5): 17-25.

[9] Wang X, Romero M Q, Zhang X Q, *et al*. Intumescent multilayer hybrid coating for flame retardant cotton fabrics based on layer-by-layer assembly and sol-gel process[J]. RSC Advances, 2015, 5: 10647-10655.

[10] Cui M, Li J, Chen X, *et al*. A halogen-free, flame retardant, waterborne polyurethane coating based on the synergistic effect of phosphorus and silicon[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 158: 106359.

[11] Yin S, Ren X, Zheng R, *et al*. Improving fire safety and mechanical properties of waterborne polyurethane by montmorillonite-passivated black phosphorus[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464: 142683.

[12] 曹东风, 刘江波, 冀运东, 等. 硅磷双改性环氧树脂的合成及阻燃性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 40-50.
Cao D F, Liu J B, Ji Y D, *et al*. Synthesis and flame retardancy of silicon and phosphorus modified epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(10): 40-50.

[13] Hu H, Zhang L, Yuan X H, *et al*. Design, performance, and mode of action of hyperbranched fire retardants: advancement and perspective[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6: 12081-12111.

[14] 袭锴, 李玉帅. 一种侧基含磷基团的亲水性超支化有机硅树脂及其制备方法: 中国, 202411478167.9[P]. 2024-12-06.

[15] Yun J, Chen L, Zhang X, *et al*. Synthesis and structure evolution of phenolic resin/silicone hybrid composites with improved thermal stability[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53: 14185-14203.

[16] Hölter D, Burgath A, Frey H. Degree of branching in hyperbranched polymers[J]. Acta Polymerica, 1997, 48: 30-35.

[17] Xing Y, Li X, Xu J, *et al*. Organosilicon-modified double crosslinked waterborne polyurethane coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 190: 108372.

Synthesis of Phosphorus-Containing Hyperbranched Silicone Resin and Its Effect on the Flame Retardant Performance of Waterborne Polyurethanes

Yushuai Li, Zhaobo Wei, Xiaolin Jiang, Kai Xi

(*Key Laboratory of High Performance Polymer Materials and Technology of the Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China*)

ABSTRACT: In response to the flammability issue associated with waterborne polyurethane (WPU), this paper presented the design of a phosphorus-containing hyperbranched silicon resin (PHPSi), which has Si—O—Si backbone. PHPSi was then used to modify WPU to create PHPSi/WPU. Infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, and other techniques were used to analyze the structure of PHPSi. Performance tests and analyses were conducted on the modified WPU, including those measuring mechanical strength, thermal stability, limiting oxygen index (LOI), and cone calorimetry. The results show that PHPSi is successfully synthesized, and the WPU modified with 10% PHPSi exhibits excellent comprehensive properties. The tensile strength reaches 75 MPa. Compared with pure WPU, the limiting oxygen index (LOI) increases from 21.8% to 25.7%. The vertical burning test indicates that the modified WPU could self-extinguish after ignition and that the content of molten droplets is significantly reduced. The total heat release and smoke production are reduced by 36.4 MJ/m^2 and 1.1 m^2, respectively, and the residual mass at 600 ℃ is as high as 18.9%.

Keywords: phosphorus-containing hyperbranched silicon resin; waterborne polyurethane; flame retardant