http://pmse.scu.edu.cn

热交联苯并环丁烯基 MQ 硅树脂的制备与性能

杨 威[1], 周 燕[1], 黄 金[2], 赵银巧[2], 李 娴[1], 杨军校[1]
(1. 西南科技大学 材料与化学学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中物材料股份有限公司, 四川 绵阳 621010)

摘要:针对官能化 MQ 硅树脂合成过程中前驱体制备复杂、工艺繁琐等问题,文中采用了一种基于苯并环丁烯(BCB)改性的高效一步法合成策略。通过酸催化水解缩合反应,在硅氧硅骨架上直接引入低介电常数、高热稳定性的 BCB 官能团,成功制备了可热交联的 BCB-MQ 硅树脂。系统研究了二乙烯基硅氧烷-苯并环丁烯(DVS-BCB)与正硅酸乙酯(TEOS)的投料摩尔比对固化树脂性能的影响。结果表明,当 n(DVS-BCB):n(TEOS)= 0.8 时,固化树脂表现出最优的综合性能,介电常数(D_k,10 MHz)低至 2.70,5% 热失重温度($T_{5\%}$)高达 462.3 ℃,弹性模量达 3.9 GPa。进一步通过热压成型制备的短玻璃纤维增强复合材料展现出良好的力学性能和介电性能,拉伸强度和弯曲强度分别达到 52.7 MPa 和 122.3 MPa,介电常数为 3.77。该 BCB-MQ 硅树脂兼具与硅橡胶/硅树脂的良好相容性及可热交联特性,其性能优于传统白炭黑填充体系,在高端电绝缘材料和核电装备领域具有广阔应用前景。

关键词:MQ 硅树脂;热稳定性;苯并环丁烯;低介电常数
中图分类号:TQ324.2$^+$1 **文献识别码:**A **文章编号:**1000-7555(2026)05-0001-10

MQ 硅树脂作为一种特殊的有机-无机杂化材料,由单官能团硅氧烷单体和四官能团硅氧烷单体通过水解缩合反应形成。这类材料具有优异的热稳定性、电气绝缘性、耐辐照性和耐候性等特性[1~3]。然而,随着新能源汽车、5G 通信和半导体等新兴领域的快速发展,电子元器件正朝着高频化、小型化方向演进,这对电气绝缘材料提出了更高的要求,包括更低的介电常数、更高的力学强度、更好的耐热性及更优异的化学稳定性[4~6]。传统的甲基、乙烯基及苯基 MQ 树脂已难以满足这些新需求[7~10]。

近年来,研究者们通过引入新型官能团对 MQ 树脂进行改性取得了一系列进展。Liu 等[11]合成了 α-氰基丙烯酰氧基乙氧基丙基功能化 MQ 树脂,Zheng 等[12]开发了环氧基功能化 MQ 树脂,Cherepanov 等[13]则采用硫代巯基取代二硅氧烷制备了 MQ 硅树脂。虽然这些改性方法提升了 MQ 树脂的热稳定性、力学强度和光学性能,但仍存在前驱体合成复杂、工艺繁琐及需要催化剂引发固化等局限性。

苯并环丁烯(BCB)是一种可开环聚合的功能单元,具有固化温度可调(180~250 ℃)、无需添加催化剂及固化过程不产生小分子副产物的优势[14]。值得注意的是,将 BCB 结构单元引入硅氧硅网络可显著提升材料的介电性能、热稳定性及抗湿性。在众多 BCB 衍生物中,二乙烯基硅氧烷-双苯并环丁烯(DVS-BCB)单体因其特殊的分子结构而表现出优异的综合性能[15]。该单体不仅具有突出的介电性能和热稳定性,还展现出良好的力学性能。其分子结构中同时包含苯并环丁烯环和乙烯基取代的二硅氧烷单元,这种独特的结构为开发 BCB 官能化 MQ 硅树脂提供了新的分子构建策略。

本文选用 DVS-BCB 与正硅酸乙酯(TEOS)通过水解缩合一步法合成了具有自身热交联特性的 BCB-MQ 硅树脂。从反应温度、催化剂用量及加料

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0068
收稿日期: 2025-05-06
基金项目: 四川省自然科学基金重点项目(2022NSFC0032); 中央引导地方科技发展资金项目(2023ZYDF038)
通讯联系人: 杨军校, 主要从事有机功能高分子、特种高分子材料研究, E-mail: yangjunxiao@swust.edu.cn

顺序等方面确定了 BCB-MQ 硅树脂最佳制备条件，通过调控树脂中 BCB 官能团的含量，深入研究了 BCB 含量对树脂固化后的热学性能、力学性能及介电性能的影响。此外，采用热压成型制备了短玻璃纤维-MQ 硅树脂基复合材料，对其力学性能和介电性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯（TEOS）：纯度 99%，成都市科隆化学品有限公司；二乙烯基硅氧烷-双苯并环丁烯：纯度>97%，重庆贝利科技有限公司；浓盐酸：分析纯，成都市科隆化学品有限公司；甲苯、正己烷、乙酸乙酯、无水硫酸钠：分析纯，成都市科隆化学品有限公司；四氢呋喃（THF）：纯度>99.8%，北京百灵威科技有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）：Nicolet-5700 型，美国 Nicolet 仪器公司；核磁共振波谱仪：Bruker 400 MHz 型，德国 Bruker 公司；同步热分析仪：TGA/DSC 3+型，梅特勒-托利多公司；纳米压痕测试仪：G200 型，美国 KLA 公司；静态力学热分析仪：TMA450 型，美国 TA 公司；精密阻抗仪：HR 4294 LCR 型，美国安捷伦公司；旋转流变仪：HR10 型，美国 TA 公司；微机控制万能试验机：ETM104B 型，深圳万测试验设备有限公司；接触角测试仪：SDC-350 型，东莞市盛鼎精密仪器有限公司。

1.2 BCB-MQ 硅树脂的制备

以酸为催化剂，由二乙烯基硅氧烷-双苯并环丁烯水解制备 M 单元，以正硅酸乙酯水解制备 Q 单元，M 与 Q 单元经水解缩合得到 MQ 硅树脂。其反应示意图如 Fig.1 所示。

按配比依次向双口烧瓶内加入 TEOS、超纯水、THF 和盐酸。将反应体系置于 50 ℃搅拌反应 1 h。待上述反应完成后，向体系中加入 THF 稀释的 DVS-BCB，升温至 70 ℃反应 3 h。反应结束后将体系降至室温，经萃取、水洗、提纯、干燥等得到产物，贮存、备

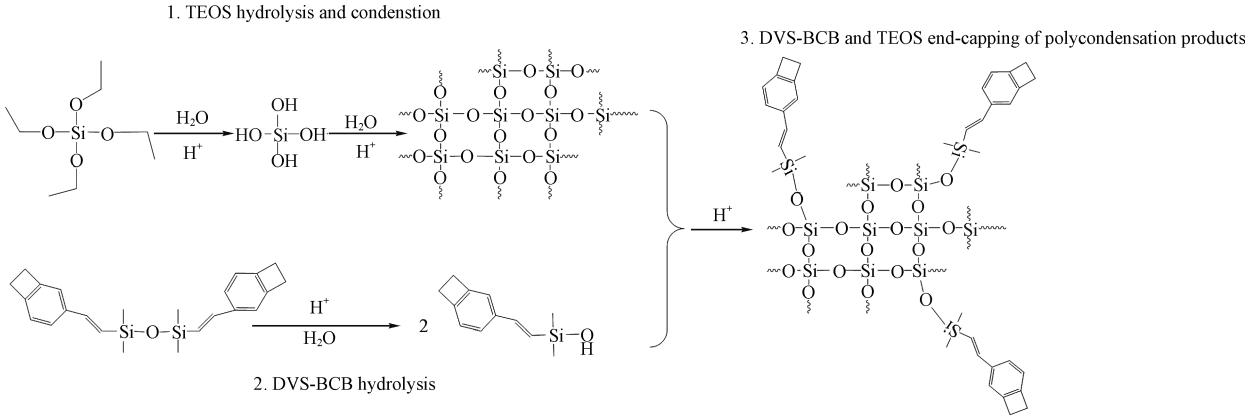


Fig. 1 BCB-MQ reaction mechanism diagram

Tab. 1 Material ratio for synthesizing benzocyclobutene-based MQ silicone resin

Samples	M/Q	n(DVS-BCB) /mmol	n(TEOS) /mmol	n(H_2O) /mmol	m(HCl) /mg	m(THF) /g
MQ4	0.4	12.7	31.8	76.5	116	5.8
MQ5	0.5	12.7	25.5	63.8	103	5.6
MQ6	0.6	12.7	21.2	55.2	94	5.4
MQ7	0.7	12.7	18.2	49.2	88	5.3
MQ8	0.8	12.7	15.9	44.6	83	5.2

用。按 Tab.1 改变 DVS-BCB(M)与 TEOS(Q)投料摩尔比制备一系列 MQ 硅树脂,命名为 MQn(n=4~8)。

1.3 BCB-MQ 硅树脂固化

氮气气氛中,将树脂浇注在圆柱体玻璃管中,以 140 ℃/1 h,160 ℃/2 h,180 ℃/2 h,200 ℃/2 h,220 ℃/4 h 和 240 ℃/4 h 热固化,将固化树脂取出,用于后续红外分析和热学性能、介电性能等测试。

1.4 短玻璃纤维-MQ 硅树脂基复合材料的制备

20 g BCB-MQ 硅树脂溶解在 100 g 乙酸乙酯中,形成均质透明的胶液,按照短玻璃纤维与硅树脂质量比为 1.5,用上述胶液充分浸润短玻璃纤维。预浸料经通风烘烤后放置于热压模具中,在 0.10 MPa 压力下,180 ℃/1.5 h 和 250 ℃/2 h 热固化,最后在 180 ℃/2 h 退火,得到复合材料。

1.5 测试与表征

1.5.1 傅里叶变换红外光谱分析:对于未固化的 BCB-MQ 树脂,将其溶解于乙酸乙酯中,将溶液均匀滴加在溴化钾(KBr)盐片上,待溶剂完全挥发后形成薄膜进行测试。对于固化后的样品,将其与适量 KBr 粉末混合研磨,压制成薄片进行测试。测试波数范围为 400~4000 cm^{-1}。

1.5.2 核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)和核磁共振碳谱(^{13}C-NMR)分析:室温以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。

1.5.3 热性能分析:通过热重分析(TGA)、差示扫描量热法(DSC)和微分热重法(DTG)数据,对样品的热学性能进行分析。氮气氛围,室温~800 ℃,升温速率为 10 ℃/min。通过 TMA 测试样品的热膨胀系数。室温~300 ℃,升温速率为 5 ℃/min。

1.5.4 力学性能测试:采用纳米压痕测试仪对样品进行力学性能测试。应变速率为 0.2 s^{-1},加载深度为 2000 nm。采用静态接触角分析对样品的亲水性能进行测试。黏度测试:25 ℃,角频率为 6.28 rad/s,间隙为 1000 μm,剪切速率为 100 s^{-1}。对玻璃纤维增强复合材料进行拉伸强度和弯曲强度测试:采用万能试验机参照国标 GB/T 528—2009 和 GB/T 9341—2008,拉伸速率为 500 mm/min。

1.5.5 介电性能测试:采用精密阻抗仪对样品介电性能进行测试。25 ℃,50% 相对湿度,频率范围为 0~10 MHz。介电常数计算公式如式(1)所示

$$\varepsilon_r=(C\times d)/(\varepsilon_0\times S) \quad (1)$$

式中:C(单位 F)、d(单位 m)和 S(单位 m^2)——分别表示材料的电容、厚度和电极面积;ε_0——真空介电常数,8.854×10^{-12} F/m。

2 结果与讨论

2.1 制备方法研究

2.1.1 溶剂:溶剂的作用在于提高体系组分间的互溶性以促进反应顺利进行,魏朋等[16]探索了溶剂种类对反应的影响,发现极性溶剂比非极性溶剂效果佳,其中乙醇最好。但是 DVS-BCB 在醇类溶剂中溶解性差,选择极性溶剂(THF)和非极性溶剂(甲苯、正己烷)验证反应效果,结果见 Tab.2 中序号 1~3。与魏朋的研究结果一致,即非极性溶剂(甲苯、正己烷)与水不相溶,造成正硅酸乙酯生成的硅醇无法及时与封端剂缩合,使缩合程度不断增加最终出现凝胶现象。因此,选择 THF 作为溶剂。

2.1.2 投料方式:从 Tab.2 中序号 4~6 可以看出,采用 TEOS 预水解所得硅树脂的黏度最高(2.5×10^3 mPa·s),而 DVS-BCB 预水解所得硅树脂的黏度最低(140 mPa·s)。原因可能是 DVS-BCB 先水解形成一定量的封端剂,当 TEOS 水解产生硅醇时马上发生封端反应,不利于相对分子质量的继续增大,进而在黏度上表现为下降。为了获得较高相对分子质量的硅树脂,选择 TEOS 预水解投料方式。

2.1.3 催化剂用量:从 Tab.2 中序号 7~10 可知,当催化剂用量超过 1.5% 时,反应体系易凝胶,这是由于 TEOS 的水解及缩合速率较快,而 DVS-BCB 水解程度较慢,导致封端不完全,最终形成高交联的三维网络。因此,选择盐酸用量为 1%。

2.2 黏度特性分析

Tab.3 为不同 M/Q 值 BCB-MQ 硅树脂的黏度和外观特性。由表可知,随着 M/Q 值增加,所得硅树脂的黏度呈现下降趋势。可能是由于随着 M/Q 值的增加,封端剂对硅氧硅网络结构的形成具有限制作用,使树脂的相对分子质量降低,在黏度上表现为下降。M/Q 值在 0.4~0.8 时,所得硅树脂均为液态,其流动性有利于后续成型加工。

Tab. 2 Effects of solvent, feeding method and catalyst amount on the preparation of MQ silicone

Entry	Solvent	HCl /%	Feed mode	n(DVS-BCB) /mmol	n(TEOS) /mmol	n(H_2O) /mmol	Viscosity /(mPa·s)	Appearance
1	Toluene	1	B	6.3	10.6	27.6		Gel
2	n-Hexane	1	B	6.3	10.6	27.6		Gel
3	THF	1	B	6.3	10.6	27.6		Liquid
4	THF	1	A	6.3	10.6	27.6	260	Liquid
5	THF	1	B	6.3	10.6	27.6	2500	Liquid
6	THF	1	C	6.3	10.6	27.6	140	Liquid
7	THF	0.5	B	6.3	10.6	27.6		Liquid
8	THF	1	B	6.3	10.6	27.6		Liquid
9	THF	1.5	B	6.3	10.6	27.6		Gel
10	THF	3	B	6.3	10.6	27.6		Gel

note: A is cohydrolysis; B is TEOS pre-hydrolysis; C is DVS-BCB pre-hydrolysis

Tab. 3 Viscosity of BCB-MQ silicone resins with different M/Q ratios

Samples	Viscosity/(mPa·s)	Appearance
MQ4	6530	Liquid
MQ5	3510	Liquid
MQ6	2505	Liquid
MQ7	2100	Liquid
MQ8	1550	Liquid

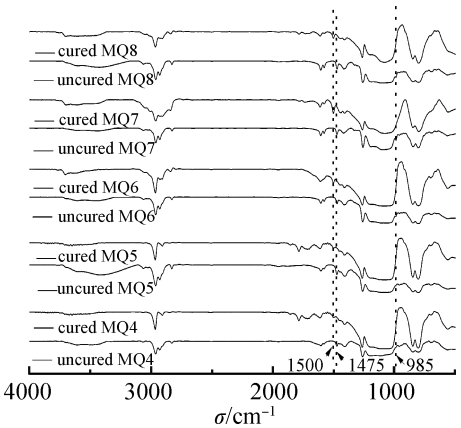


Fig. 2 FT-IR spectra of BCB-MQ silicone resins before and after curing

2.3 BCB-MQ 硅树脂的结构表征

Fig.2 为 BCB-MQ 硅树脂的红外图谱。2962 cm^{-1} 和 2925 cm^{-1} 分别对应甲基、亚甲基的伸缩振动;2826 cm^{-1} 和 1475 cm^{-1} 分别对应苯并环丁烯四元环中 C—H 的弯曲振动和伸缩振动;1000~1200 cm^{-1} 为 Si—O—Si 的伸缩振动峰。1255 cm^{-1} 是 Si—CH_3 的弯曲振动峰;985 cm^{-1} 为乙烯基的 C—H 面外弯曲振动峰;3496 cm^{-1} 为 Si—OH 的伸缩振动峰,说明成功制备了 BCB-MQ 硅树脂。

Fig.3(a)为 MQ6 硅树脂的^{1}H-NMR 谱图。δ0~0.3 为 Si—CH_3 中 H 的化学位移;δ3.17 为苯并环丁烯四元环中 4 个氢的特征化学位移;δ5.16~6.7 为乙烯基上 2 个氢的特征化学位移;δ7.03~7.23 为苯并环丁烯芳环中 3 个氢的特征化学位移;δ1.26 和 δ4.12 分别为乙氧基的甲基与亚甲基中氢的特征化学位移。Fig.3(b)为 MQ6 硅树脂的^{13}C-NMR 谱图,δ122.8~146.5 为苯并环丁烯芳环中 6 个碳的特征化学位移;δ120.4 为乙烯基中 2 个碳的特征化学位移;δ29.5 为苯并环丁烯四元环中 2 个碳的特征化学位移;δ1.1 为 Si—CH_3 中 3 个碳的特征化学位移。这些结果进一步说明,水解缩合的合成路线成功得到了产物 BCB-MQ 硅树脂。

2.4　BCB-MQ 硅树脂的固化过程分析

Fig.2 为 BCB-MQ 硅树脂固化前与固化后的红外图谱。从图中可以看出,固化前硅树脂在 1475 cm^{-1} 处有属于苯并环丁烯四元环的特征吸收峰,而固化后 1475 cm^{-1} 处的吸收峰消失,并在 1500 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,即苯并环丁烯四元环开环后的

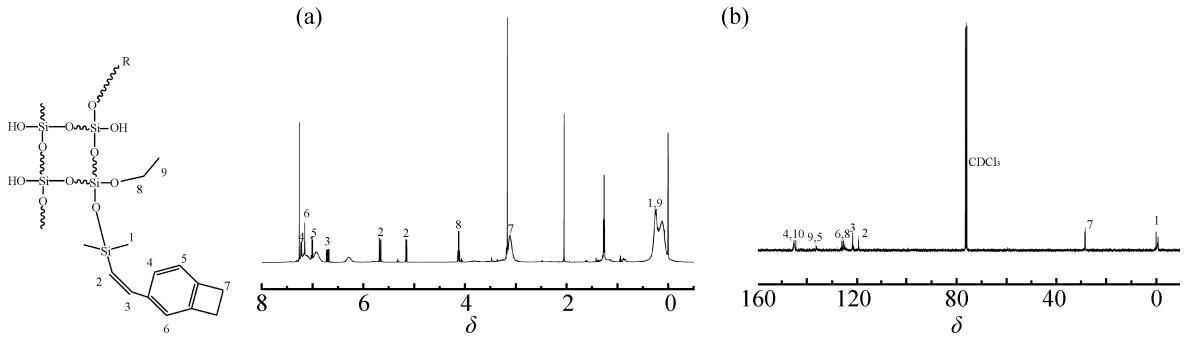


Fig. 3　(a) ^{1}H-NMR spectrum of MQ6 silicone resin; (b) ^{13}C-NMR spectrum of MQ6 silicone resin

亚甲基的伸缩振动峰。由此可知,苯并环丁烯官能团在固化过程中开环并发生了反应。985 cm^{-1} 处乙烯基的 C—H 面外弯曲振动峰消失,是因为与苯并环丁烯官能团开环发生 Diels-Alder 反应形成了六元环。

Fig.4(a)为 BCB-MQ 硅树脂固化前与固化后的差示扫描量热曲线。由图可知,固化前在约 250 ℃出现单一放热峰,由苯并环丁烯官能团开环发生反应产生,固化后未观察到明显的放热峰,说明 BCB 基团在固化过程开环发生较高程度的反应。Fig.4(b)为 BCB-MQ 硅树脂的热失重(TGA)曲线。由图可以得出,第 1 个热失重区间位于 100~250 ℃,由于硅树脂中残留的硅醇在加热过程中发生缩合脱水反应,造成质量损失。第 2 个热失重区间在 450~500 ℃,主要由有机组分如 C—C , C—H 等化学键的热裂解所引起。由 FT-IR, DSC 与 TGA 曲线可以看出,BCB-MQ 硅树脂的固化过程主要以 BCB 开环为主,乙烯基参与辅助交联[17],其过程如 Fig.5 所示。

2.5　热稳定性分析

Fig.6(a),Fig.6(b)和 Tab.4 为 BCB-MQ 固化树脂的 TGA 曲线、DTG 曲线及其数据。如图所示,固化树脂在 450 ℃之前均未出现明显的质量损失,且最大热分解温度(T_{max})高于 497 ℃。随着 BCB 基团含量的增加,固化树脂的初始分解温度 $T_{5\%}$ 呈现下降的趋势,说明加入 BCB 基团,固化树脂的耐热性有所下降,但是与苯基 MQ 硅树脂($T_{5\%}$ 约为 400 ℃)相比[18],MQ8 固化树脂的 $T_{5\%}$(约为 462 ℃)仍高出约 62 ℃。这是因为从键的热稳定性来看, Si—O—Si 键(460 kJ/mol)的键能显著高于 C—C 键(340 kJ/mol),因此, Si—O—Si 结构单元的减少通常会导致

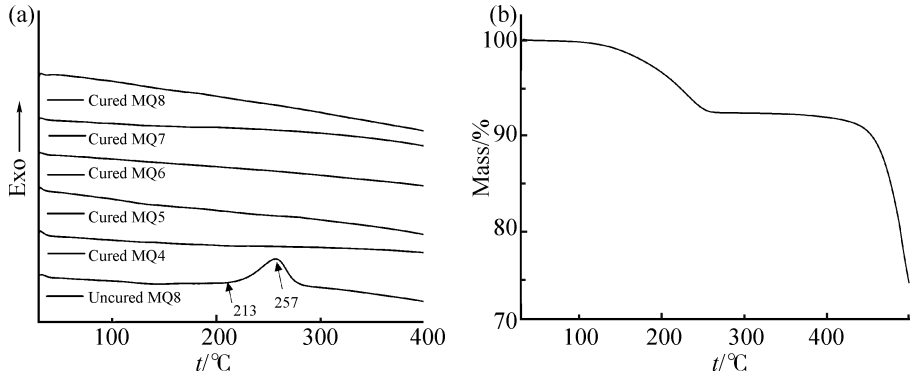


Fig. 4　(a) DSC curves of cured BCB-MQ silicone resins and uncured MQ8; (b) thermogravimetric (TGA) curve of uncured MQ8 silicone resin

固化树脂的耐热性下降。然而,在含有 BCB 基团的树脂体系中,苯环的引入显著增强了分子链的刚性,这一点通过 Fig.4(a)中 DSC 曲线未观察到玻璃化转变温度的现象得到佐证。此外,BCB 基团在固化过程中发生开环聚合反应,形成的链间化学键进一步限制了分子链的运动。这种刚性分子结构与交联网络的协同作用,使得固化树脂的耐热性能优于传统的苯基硅树脂。

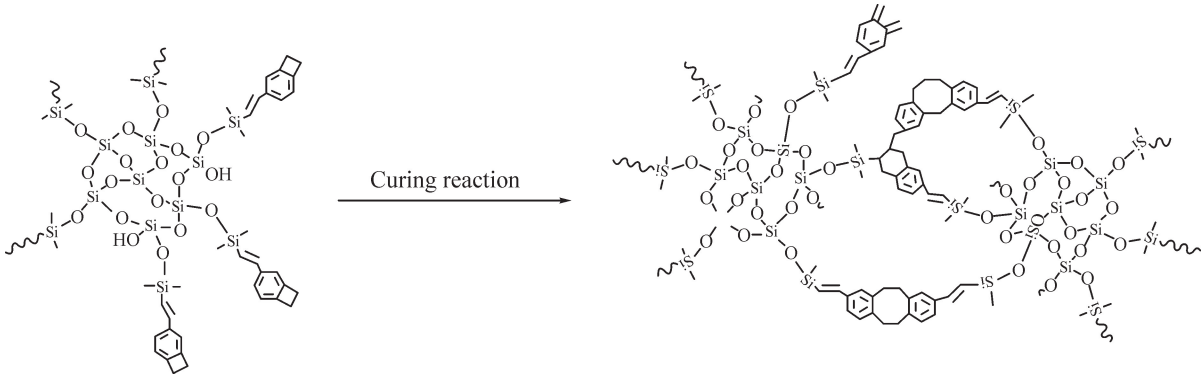


Fig. 5 Curing mechanism of BCB-MQ silicone resin

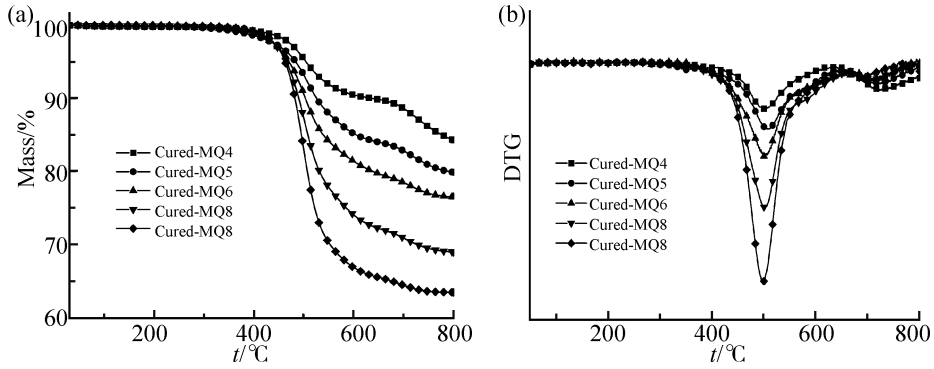


Fig. 6 (a) Thermogravimetric (TGA) curves of cured BCB-MQ silicone resins; (b) DTG curves of cured BCB-MQ silicone resins

Fig.7 为固化树脂的热膨胀系数(CTE)曲线,其数据见 Tab.4。从测试结果可以看出,随着 BCB 基团的增加,CTE 数值呈现降低的趋势。这是因为 Si—O—Si 结构单元具有链柔顺性,随着温度升高而运动。然而随着 BCB 基团比例的增加,Si—O—Si 结构单元减少,且其在固化过程中发生了开环聚合反应,形成了交联网络结构和苯环刚性结构,限制了聚合物分子链的运动,从而降低了 CTE 值。

2.6 力学性能分析

Fig.8(a),Fig.8(b)和 Tab.4 为 5 种 BCB-MQ 固化树脂的弹性模量、硬度曲线及其数据。如 Tab.4 所示,固化树脂的平均弹性模量和硬度分别在 2.6~3.9 GPa 和 0.11~0.20 GPa。其中,MQ8 固化树脂具有较高的弹性模量(3.9 GPa)和较高的硬度(0.20 GPa)。由图可知,随着 BCB 基团摩尔比的增加,固化树脂的弹性模量和硬度也随之表现出增大的趋势。这是

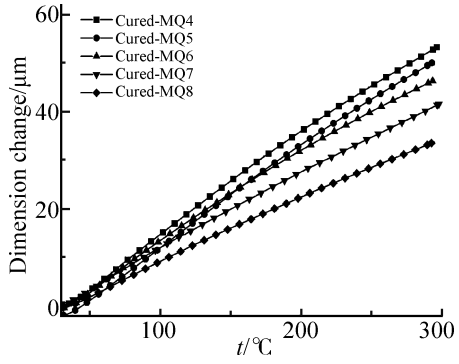


Fig. 7 Thermal expansion curves of thermally cured BCB-MQ resins

因为 BCB 基团含量的增加在相同质量下提供了更多的交联位点,促使固化树脂的交联度显著提高,分子链间的结合更加紧密;在受到外力时,分子链运动受到阻碍;另外,Q 单元的 Si—O—Si 结构也能吸收部分载荷,从而提高了固化树脂的弹性模量和硬度。

2.7　介电性能

Fig.9(a)和 Fig.9(b)分别为 BCB-MQ 固化树脂的介电常数和介电损耗随频率变化曲线,结果汇总在 Tab.4 中。由图可知,介电常数随频率增大变化不明显。而随着 BCB 基团摩尔比的增加有所下降。BCB-MQ 固化树脂之所以有较低的 k 值可由 Debye 方程来解释,如式(2)所示

$$\frac{D_K-1}{D_K+2}=\frac{4\pi}{3}N\left(a_e+a_d+\frac{u^2}{3K_bT}\right) \tag{2}$$

式中:D_k——介电常数;N——偶极子的密度数;a_e——电极化率;a_d——变形极化率;u——与偶极矩

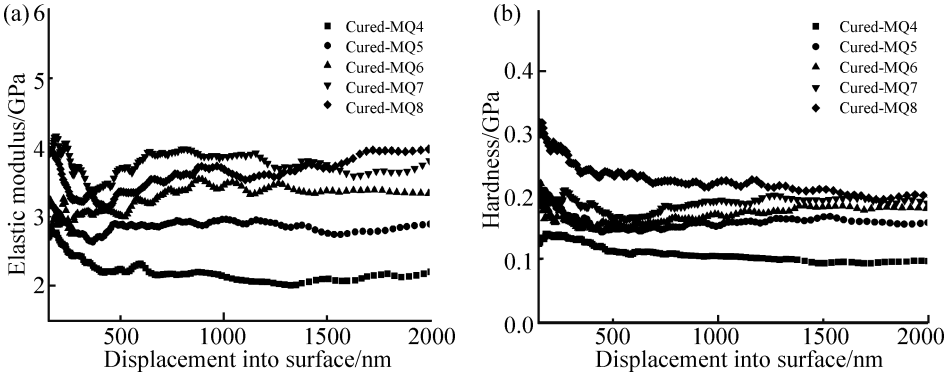


Fig. 8　(a) Elastic modulus of BCB-MQ cured resins; (b) hardness of BCB-MQ cured resins

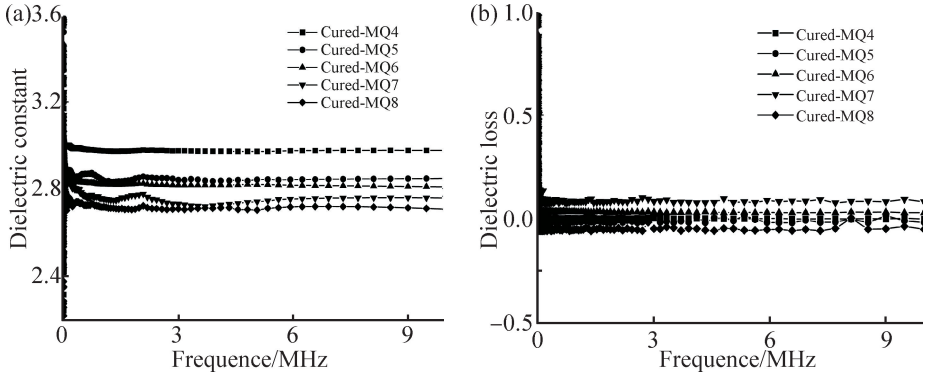


Fig. 9　(a) Dielectric constant curves of cured BCB-MQ resins as a function of frequency; (b) dielectric loss curves of cured BCB-MQ resins as a function of frequency

Tab. 4　Dielectric, mechanical, and thermal performance data of cured BCB-MQ resins

Samples	$T_{5\%}$ /℃	T_{max} /℃	CTE×10^6 /$℃^{-1}$	Elastic modulus /GPa	Hardness /GPa	D_k (10 MHz)
Cured-MQ4	503.3	513.33	116.50	2.6	0.11	2.97
Cured-MQ5	483.1	503.15	101.80	2.8	0.14	2.85
Cured-MQ6	470.1	501.23	99.73	3.2	0.16	2.81
Cured-MQ7	464.7	499.67	88.26	3.5	0.17	2.76
Cured-MQ8	462.3	497.66	73.40	3.9	0.20	2.70

相关的取向极化；K_b——玻尔兹曼常数；T——温度。BCB-MQ 树脂骨架中由低极性的 Si—O—Si 键和 C—C 键组成，使其不易极化产生较低的 a_e 值。BCB 基团在固化过程中开环发生反应形成交联网络结构并引入苯基、四元环或六元环等刚性结构有效阻止了分子堆积，聚合物分子链的运动受到限制，从而降低了 N 和 a_d。BCB-MQ 树脂是无定形聚合物，其各向异性很小，故 u 值很小。以上因素导致固化树脂的介电常数较低。

2.8 疏水性分析

疏水性是电气绝缘材料的一项重要指标，Fig.10 为固化树脂的接触角与吸水率。由图可知，固化树脂的接触角在 94°~103°之间，在 70 ℃水中放置 96 h 后的吸水率在 0.52%~0.57%之间。这些结果表明，BCB-MQ 固化树脂均表现出良好的疏水性，这是因为 Si—O—Si 键能较高，且极性较小，不易与水分子形成氢键作用；另外，BCB 基团开环聚合后形成的交联网络及苯环疏水特性增强了整体疏水性。

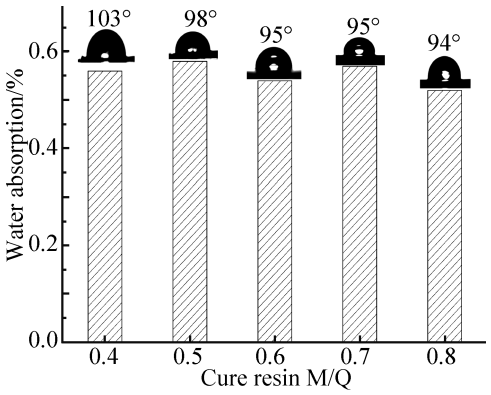


Fig. 10 Contact angle and water absorption of BCB-MQ cured resins

所制备的 BCB-MQ 树脂与文献中的其他树脂相比（见 Tab.5），热稳定性（$T_{5\%}$）显著高于环氧和苯基 MQ 硅树脂，与 BCB 基硅树脂相比，介电常数相当，且 $T_{5\%}$ 高 10 ℃。说明该固化树脂在 5G 通信和微电子领域具有应用前景。

2.9 短玻璃纤维-BCB-MQ 硅树脂基复合材料性能分析

Tab.6 为短玻璃纤维-BCB-MQ 硅树脂基复合材料的力学性能和介电性能测试结果。其介电常数约为 3.77@10 MHz，介电损耗为 0.026@10 MHz，拉伸强度（TS）为 52.7 MPa，弯曲强度（σ_f）为 122.3 MPa。结果表明，短玻璃纤维-MQ 硅树脂基复合材料在电子与电绝缘材料等领域具有广阔的应用前景。

Tab. 5 $T_{5\%}$ and dielectric constant of some BCB resins reported in the literature

Sample	$T_{5\%}$/℃	D_k at 10 MHz	Ref.
AG-MQ	312		[12]
EG-MQ	347		[12]
Ph-MQ	400		[18]
C-FSi-BCB	453	2.60	[19]
MQ8	462.3	2.70	This work

Tab. 6 Mechanical and dielectric properties of BCB-MQ and glass fiber composites

Sample	TS /MPa	σ_f /MPa	D_k (10 MHz)	tan δ (10 MHz)
MQ-E	52.7	122.3	3.77	0.026

note: TS: tensile strength; σ_f: flexural strength; D_k: dielectric constant

3 结论

本文采用水解缩合一步法制备了苯并环丁烯（BCB）封端的 MQ 硅树脂，通过调整 DVS-BCB 与 TEOS 摩尔比，制备了一系列具有不同 BCB 含量的 MQ 硅树脂，对其自身固化树脂的热学性能、力学性能和介电性能进行了表征分析。结果表明，随着 BCB 含量增加，MQ 硅树脂的介电常数从 2.97 降至 2.70，$T_{5\%}$ 从 503.3 ℃降低至 462.3 ℃，CTE 从 116.5×10^{-6} ℃$^{-1}$ 降至 73.4×10^{-6} ℃$^{-1}$，弹性模量由 2.6 GPa 增至 3.9 GPa。其中 MQ8 固化树脂综合性能最佳，具有较高稳定性（$T_{5\%}$ = 462.3 ℃），最低的介电常数（D_k = 2.70@10 MHz），硬度和弹性模量分别达到 0.20 GPa 和 3.9 GPa，CTE 仅为 73.4 ppm/℃。此外，以 MQ8 硅树脂和短玻璃纤维热压制备的复合材料有较为可观的介电性能（k = 3.77@10 MHz）和力学性能（TS = 52.7 MPa，σ_f = 122.3 MPa）。这种 BCB-MQ 硅树脂具有可热交联的结构与流动性，在加工成型

方面具有优势,有望在电子电器、核电和电绝缘等领域得到应用。

参考文献:

[1] Guo L, Wu S, Li Y, *et al*. High friction surface treatment with silicone resin materials (HFST-S): a preventive maintenance method of asphalt pavements[J]. Construction and Building Materials, 2023, 409: 134155.

[2] Li H, Li Y, Lai X, *et al*. Investigation of ureido-attached vinyl MQ silicone resin on tracking and erosion resistance of addition-cure liquid silicone rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 136: 47360.

[3] Tao J, Dong L, Wu Y, *et al*. Fabrication of room temperature self-healing, robust superhydrophobic coatings via spraying dual cross-linking supramolecular silicone polymer/SiO_2 composite[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 273: 111245.

[4] Guan S, Wu F, Wu Q, *et al*. Modification of silicone resins by Si—N cross-dehydrocoupling with perfect thermal stability and mechanical performance[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45: 15892-15900.

[5] Zhang J, Huang Y, Zhang X, *et al*. Flexible transparent and hydrophobic SiNCs/PDMS coatings for anti-counterfeiting applications[J]. Materials Horizons, 2024, 11: 3573-3584.

[6] Zhu Q, Wang Z, Zeng H, *et al*. Effects of graphene on various properties and applications of silicone rubber and silicone resin[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 142: 106240.

[7] Han X, Zheng W, Hao J, *et al*. Enhancing the damping and mechanical properties of phenyl silicone rubber by introducing phenyl MQ silicone resins as molecular fillers[J]. Composites Communications, 2024, 51: 102082.

[8] Ji J, Ge X, Liang W, *et al*. Synthesis of high molecular weight vinylphenyl-containing MQ silicone resin via hydrosilylation reaction[J]. Coatings, 2019, 9: 605.

[9] Ji J, Ge X, Pang X, *et al*. Synthesis and characterization of room temperature vulcanized silicone rubber using methoxyl-capped MQ silicone resin as self-reinforced cross-linker[J]. Polymers, 2019, 11: 1142.

[10] Sawvel A M, Crowhurst J C, Mason H E, *et al*. Spectroscopic signatures of MQ-resins in silicone elastomers[J]. Macromolecules, 2021, 54: 4300-4312.

[11] Liu Q, Dong H, Zhang Y, *et al*. Preparation and properties of α-cyanoacryloyloxyethoxypropyl-functionalized MQ silicone resin[J]. ChemistrySelect, 2022, 7: 2088.

[12] Zheng J, Cai Y, Hu Y, *et al*. Bio-based epoxy functionalized MQ silicone resins: from synthesis to toughened epoxy composites with good mechanical properties, thermal resistance and transparency[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13: 5325-5336.

[13] Cherepanov I A, Trankina E S, Frolova N G, *et al*. Synthesis of disiloxanes and MQ resins with sydnonyl substituents[J]. Silicon, 2022, 14: 12123-12129.

[14] Yuan Z, Sun Q, Xiao J, *et al*. Low-energy driven ring-opening behavior of benzocyclobutene derivatives[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2023, 41: 3238-3244.

[15] Kirchhoff R A, Bruza K, Carriere C, *et al*. Benzocyclobutenes in polymer synthesis[J]. Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia, 2011, 54-55: 531-534.

[16] 魏朋, 熊传溪, 刘利萍. MQ 硅树脂的制备及其对硅橡胶的补强作用[J]. 有机硅材料, 2007, 21(2): 76-80.
Wei P, Xiong C X, Liu L P. Preparation of MQ silicone resin and its reinforcement effect on silicone[J]. Silicone Material, 2007, 21(2): 76-80.

[17] So Y H, Foster P, Im J H, *et al*. Divinylsiloxane-bisbenzocyclobutene-based polymer modified with polystyrene-polybutadiene-polystyrene triblock copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44: 1591-1599.

[18] Xu X, Wu C, Zhang B, *et al*. Preparation, structure characterization, and thermal performance of phenyl-modified MQ silicone resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 128: 4189-4200.

[19] Liu F, Chen X, Hou J, *et al*. A fluorinated thermocrosslinkable organosiloxane: a new low-k material at high frequency with low water uptake[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42: 2000600.

Preparation and Properties of Thermally Cross-Linked Benzocyclobutenyl MQ Silicone Resin

Wei Yang[1], Yan Zhou[1], Jin Huang[2], Yinqiao Zhao[2], Xian Li[1], Junxiao Yang[1]

(*1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Zhongwu Materials Co., Ltd., Mianyang 621010, China*)

ABSTRACT: In order to solve the problems of complex precursor preparation and cumbersome process in the synthesis of functionalized MQ silicone resins, an efficient one-step synthesis strategy based on benzocyclobutene (BCB) modification was developed in this study. Thermally crosslinkable BCB-MQ silicone resin was successfully prepared by introducing BCB functional groups with low dielectric constant and high thermal stability directly onto the silicon-silicon backbone through acid-catalyzed hydrolysis condensation reaction. The effect of the mole ratio of DVS-BCB to ethyl orthosilicate (TEOS) on the properties of the cured resin was systematically studied. The results show that when n(DVS-BCB)∶n(TEOS) = 0.8, the cured resin exhibits the best overall properties, a dielectric constant (D_k, 10 MHz) as low as 2.70, a 5% thermogravimetric temperature ($T_{5\%}$) up to 462.3 ℃, and an elastic modulus of 3.9 GPa. The short glass fiber-reinforced composite prepared by hot pressing further exhibits excellent mechanical and dielectric properties, with tensile strength and flexural strength reaching 52.7 MPa and 122.3 MPa respectively, and a dielectric constant of 3.77. The BCB-MQ silicone resin has good compatibility with silicone rubber/silicone resin and thermal cross-linking characteristics, and its performance is better than that of the traditional silica filling system, and has broad application prospects in the field of high-end electrical insulation materials and nuclear power equipment fields.

Keywords: MQ silicone; thermal stability; benzocyclobutene; low dielectric constant