

# 水解反应法合成核壳结构聚丁二烯/二氧化硅杂化材料

宋晓菊 鲁建民 张恩浩 韩丙勇\*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 利用先末端氯硅烷化线形活性阴离子聚丁二烯, 然后水解的方法合成了聚丁二烯/二氧化硅 (PB/SiO<sub>2</sub>) 杂化材料, 采用红外光谱、GPC 和 TG 分析了 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的结构及性能, 并用激光粒度仪、TEM、HRTEM 分析了 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的微相结构, 最后对合成 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的影响因素进行了研究。结果表明: 合成的 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料是具有核壳结构纳米尺寸的颗粒, 颗粒尺寸在 100 nm 左右; 延长反应时间、减小聚丁二烯分子量及减小 SiCl<sub>4</sub> 加入量可使产物中 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的摩尔分数增加; H<sub>2</sub>O 与—Cl 的物质的量之比为 2 时, 产物中 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的摩尔分数最大。

**关键词:** 末端氯硅烷化; 水解; 核壳结构; 聚丁二烯/二氧化硅杂化材料

**中图分类号:** TQ330.38

## 引 言

作为纳米粒子, 白炭黑(主要成分为纳米 SiO<sub>2</sub>) 可以将非自增强性橡胶的拉伸强度提高几倍到十几倍<sup>[1]</sup>, 还可以降低生热和滚动阻力、提高胶料的耐磨性能及抗湿滑性能<sup>[2]</sup>。特别是使用白炭黑补强胶料可以生产透明橡胶制品及彩色轮胎, 进一步扩展了其在橡胶工业中的应用范围<sup>[3]</sup>。但是, 纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒间相互作用强<sup>[4]</sup> 易团聚, 与橡胶基质表面能相差较大, 很难在橡胶中分散均匀, 限制了纳米粒子的增强性能。因此, 针对白炭黑的改性开发了多种改性方法。如表面聚合物接枝<sup>[5]</sup>、利用小分子化合物(如硅偶联剂等)进行表面改性<sup>[6-8]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[9]</sup>、物理吸附法改性<sup>[10]</sup>等。

本文从高分子设计与合成的角度出发, 用四氯化硅末端氯硅烷化线形活性阴离子聚丁二烯, 然后水解合成了具有核壳结构纳米尺寸的聚丁二烯/二氧化硅 (PB/SiO<sub>2</sub>) 杂化材料, 并对制备 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的影响因素进行了讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

环己烷、四氢呋喃(THF), 分析纯, 北京化工厂, 均用氢化钙回流干燥, 减压蒸出; SiCl<sub>4</sub>, 分析纯, Alfa Aesar; 丁二烯, 北京燕山石化; 正丁基锂(*n*-BuLi), 自制, 标定浓度 0.896 mol/L。

### 1.2 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的合成

将干净的聚合瓶接入真空-氮气系统, 抽空、高温烘烤、充氮气处理, 反复 3 次, 冷却备用。向聚合瓶内转移一定浓度丁二烯的环己烷溶液, 迅速加入 *n*-BuLi, 50 ℃ 下反应 2 h 得到活性 PB 体系。把活性 PB 体系慢慢滴加到处于搅拌状态下的 0.5 mol/L SiCl<sub>4</sub> 环己烷溶液中, 合成末端氯硅烷化聚丁二烯; 逐滴滴加体积分数为 2% H<sub>2</sub>O 的 THF 溶液, 50 ℃ 下反应 4 h。加入工业酒精, 沉淀出产物, 于真空干燥箱中除净溶剂, 得到产物。

### 1.3 分析与测试

**红外光谱分析** 将样品用 KBr 压片制样, 采用 Nicolet 公司 Nicolet 670 型傅立叶变换红外光谱仪进行各官能团的红外特征吸收峰分析。

**分子量及分子量分布** 把样品溶于 THF, 制成质量浓度为 2.0 ~ 2.5 mg/mL 的溶液, 30 ℃ 下以 1 mL/min 进样 20 μL, 采用美国 Waters 公司 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪进行产物的分子量及分子量分布分析。

收稿日期: 2012-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(50773002/20934001)

第一作者: 女, 1987 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: hanby@mail.buct.edu.cn

**粒径及粒径分布** 采用美国 BIC 公司 BIC zeta PALS/BIC90 PALS 型 zeta 电位/粒度仪进行产物的粒径及粒径分布分析。

**热性能分析** 空气气氛,以 10 °C/min 的升温速率从室温升温至 500 °C,采用日本精工 TG/DTA320 型热分析仪,进行产物的热性能分析。

**微观形貌** 采用日本日立公司 H-800 型透射电子显微镜、日本电子公司 JEM-3010 型透射电子显微镜进行产物的微观结构分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的结构

依照 1.2 节所述合成步骤,所用样品的制备条件为: PB 分子量 690,  $n_{\text{SiCl}_4}/n_{\text{PB}} = 1.02$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 2$ ,反应 4 h。

#### 2.1.1 化学结构

用红外光谱对 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料、PB 和纯 SiO<sub>2</sub> 进行了表征,结果如图 1 所示。由图 1 可知:PB 的所有特征吸收峰在 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的红外谱图中均有所保留;SiO<sub>2</sub> 的大多数特征吸收峰,如 463.37 cm<sup>-1</sup> 处 Si—O 键的吸收峰、800.60 cm<sup>-1</sup> 处 O—H (Si) 的弯曲振动吸收峰、1091.01 cm<sup>-1</sup> Si—O—Si 键的  $\nu_{\text{as}}$  不对称伸缩振动吸收峰、3385.40 cm<sup>-1</sup> 处 O—H 缔合  $\nu(\text{O—H})$  伸缩振动吸收峰<sup>[11]</sup> 也可在杂化材料的红外光谱中找到;PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料还分别在 779.05 cm<sup>-1</sup>、1198.60 cm<sup>-1</sup> 处有吸收峰,是 Si—C 键的特征吸收峰<sup>[12]</sup>。红外光谱分析说明聚合物接入到硅原子上,且氯硅烷发生水解缩合反应形成了 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料。

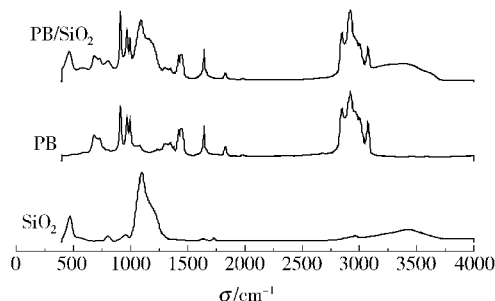


图 1 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料、PB 和纯 SiO<sub>2</sub> 的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of PB/silica hybrid nanoparticles, PB and silica

对 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料进行了 TG 分析,结果如图 2 所示。PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料 400 °C 时开始出现失重,到 500 °C 质量下降到最低值,失重率约为 75%,PB/

SiO<sub>2</sub> 杂化材料中 SiO<sub>2</sub> 的质量分数约为 25%。假设实验中所添加的丁二烯和 SiCl<sub>4</sub> 全部参与反应生成 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料,可计算得到 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料中 SiO<sub>2</sub> 的理论质量分数为 23.1%。故 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料中 SiO<sub>2</sub> 的质量分数(25%)与理论值有很好的相符。

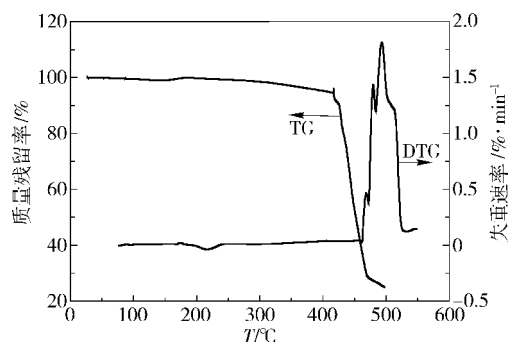


图 2 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的热失重曲线

Fig. 2 TG curves of the PB/silica hybrid nanoparticles

用 GPC 对 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的分子量及分子量分布进行了表征,结果如图 3 所示。由 GPC 谱图可看出活性线形 PB 的淋出时间在 28 ~ 29 min 之间,对应的数均分子量为 690,产物的淋出时间在 26 ~ 27 min 之间。为了保证活性 PB 与 SiCl<sub>4</sub> 按 1:1 反应,合成时按 SiCl<sub>4</sub> 与活性 PB 物质的量之比为 1.02 将活性 PB 聚合体系慢慢滴加入到处于搅拌状态的 SiCl<sub>4</sub> 溶液中,故产物应该是按  $n_{\text{SiCl}_4}/n_{\text{PB}} = 1$  反应水解合成的 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料,而不是一个 SiCl<sub>4</sub> 分子偶联多个活性 PB 得到的其他产物。GPC 可检测出杂化材料说明 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料可溶于四氢呋喃,而纯 SiO<sub>2</sub> 是不溶于四氢呋喃的,这说明所合成的杂化材料的结构应该是 PB 包裹纳米 SiO<sub>2</sub> 的核壳结构

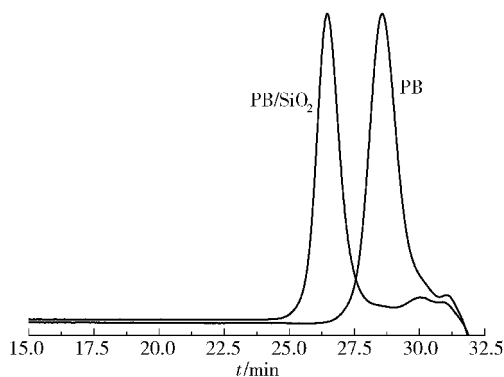


图 3 PB 与 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的 GPC 谱图

Fig. 3 GPC curves of PB and the PB/silica hybrid nanoparticles

而非其他不能溶于四氢呋喃的结构。

### 2.1.2 微相结构

PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的粒径及粒径分布如图4所示。由激光粒度仪测得PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的平均粒径222.4 nm,分散度0.291;其中粒径范围在40~60 nm的粒子占14.80%,粒径范围在170~300 nm的粒子占64.00%,粒径范围在450~710 nm的粒子占21.20%。这说明合成的材料为纳米尺寸。

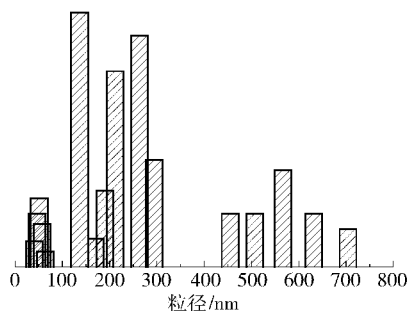


图4 PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的粒径及粒径分布

Fig.4 Particle size and particle size distribution of the PB/silica hybrid nanoparticles

对PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的微相结构进行了表征,结果如图5所示。从透射电镜照片可知,PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料纳米粒子尺寸约为100 nm,比激光粒度仪测定数据小,这是因为激光粒度仪测定时,有机溶剂使PB链呈伸展状态,表观粒径大。由高分辨透射电镜照片可知合成的PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料是核壳结构。从激光粒度仪和透射电镜两种测试方法都可以看出,该方法得到的核壳微球粒径分布比较宽。

### 2.2 合成PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的影响因素

用GPC表征PB前驱体和合成的PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料,通过比较未参与反应的PB和PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的谱图可以近似得到产物中PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的摩尔分数。产物中PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的摩尔分数近似按照式(1)计算

$$\gamma = \frac{A - A_{PB}}{A} \times 100\% \quad (1)$$

其中 $\gamma$ 为产物中PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的摩尔分数; $A_{PB}$ 为GPC中代表未参与反应的PB峰面积; $A$ 为GPC峰总面积。

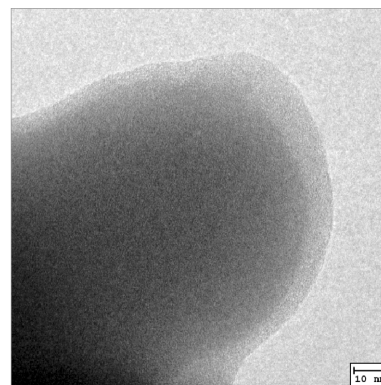
#### 2.2.1 反应时间

依照1.2节所述合成步骤,在PB分子量为28000,  $n_{SiCl_4}/n_{PB} = 1.02$ ,  $n_{H_2O}/n_{Cl} = 2$ 的条件下改变反应时间。

用GPC对不同反应时间得到的PB/SiO<sub>2</sub>杂化材



(a) 透射电镜



(b) 高分辨透射电镜

图5 PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的透射电镜和高分辨透射电镜照片

Fig.5 TEM and HRTEM images of the PB/silica hybrid nanoparticles

料的分子量及分子量分布进行了表征,结果如图6所示。不同反应时间对应的产物中PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的摩尔分数见表1,由表1可以看出随着反应时间增加,产物中PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的摩尔分数( $\gamma$ )增加,且生成大分子量杂化材料的摩尔分数也增加。当继续延长反应时间至72 h, $\gamma$ 值已无明显变化。

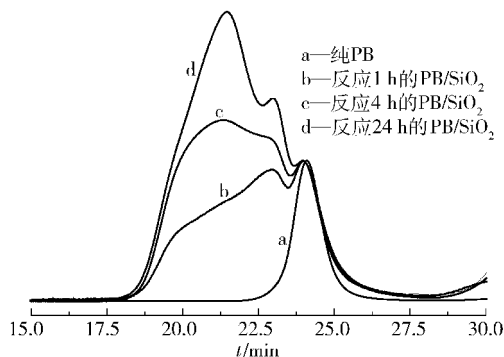


图6 不同反应时间PB/SiO<sub>2</sub>杂化材料的GPC谱图

Fig.6 GPC curves of the PB/silica hybrid nanoparticles obtained with different reaction times

#### 2.2.2 分子量

依照1.2节所述合成步骤,在 $n_{SiCl_4}/n_{PB} = 1.02$ ,

$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 2$ , 反应时间为 4 h 的条件下改变 PB 分子量, 合成数均分子量分别为 300、2600、13600、121800 的活性丁二烯聚合物。

表 1 不同反应时间 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的  $\gamma$  值  
Table 1  $\gamma$  Values of the PB/silica hybrid nanoparticles obtained with different reaction times

反应时间/h	$\gamma/\%$	反应时间/h	$\gamma/\%$
1	62.5	24	77.3
4	71.2	72	77.3

用 GPC 对不同 PB 分子量得到的 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的分子量及分子量分布进行了表征, 结果如图 7 所示。不同 PB 分子量对应的产物中 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的摩尔分数见表 2, 由表 2 可以看出活性 PB 链分子量为 300 时,  $\gamma$  值为 98.0%, 接近 100%, 活性 PB 链分子量为 121800 时,  $\gamma$  值仅为 10.0%, 随着 PB 分子量增大, 产物中 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的摩尔分数明显下降。这是因为分子量增大, 末端带有 Si—OH 的线形聚丁二烯胶束运动受限且极性基团太小, 聚集困难, 脱水缩合形成 Si—O—Si 键的概率降低, 难以生成杂化材料; 另一方面相同单体浓度的情况下相对于小分子量聚合体系, 大分子量聚合体系中活性分子链数目较少, 反应过程中特别是 SiCl<sub>4</sub> 的添加过程中混入的极少量杂质就可能导致较大比例的活性链失活, 分子链失活后聚合物的末端氯硅烷化和水解反应均无法进行。

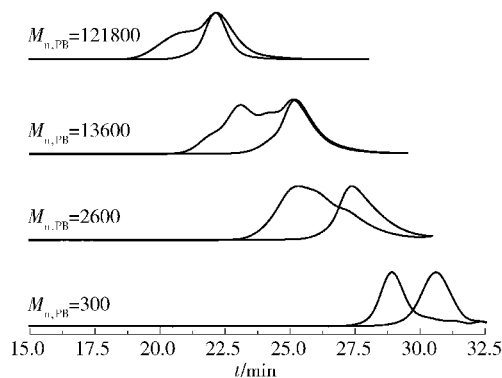


图 7 不同分子量 PB 合成 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的 GPC 谱图

Fig. 7 GPC curves of PB/silica hybrid nanoparticles with PB precursors of different molecular weights

### 2.2.3 加 H<sub>2</sub>O 量

依照 1.2 节所述合成步骤, 在 PB 数均分子量为 28000,  $n_{\text{SiCl}_4}/n_{\text{PB}} = 1.02$ , 反应时间为 4 h 的条件下

改变 H<sub>2</sub>O 与—Cl 的物质的量之比。

表 2 不同分子量 PB 合成 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的  $\gamma$  值  
Table 2  $\gamma$  Values of PB/silica hybrid nanoparticles for PB precursors of different molecular weights

$M_n$	$\gamma/\%$	$M_n$	$\gamma/\%$
300	98.0	13600	59.7
2600	87.0	121800	10.0

用 GPC 对加 H<sub>2</sub>O 量不同得到的 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的分子量及分子量分布进行了表征, 结果如图 8 所示。不同加 H<sub>2</sub>O 量对应的产物中 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的摩尔分数见表 3, 由表 3 可以看出  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 0.5 \sim 2$  时  $\gamma$  值随着加 H<sub>2</sub>O 量增大而增大, 从  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 0.5$  时的 17.5% 增大到  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 2$  时的 83.1%;  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 2 \sim 20$  时  $\gamma$  值又有所降低, 从  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 2$  时的 83.1% 减小到  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 20$  时的 71.2%, 当  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 2$  时, 产物中 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的摩尔分数达到最大值。这是因为加入 H<sub>2</sub>O 量较小时, —Cl 的水解反应不完全, 所以产物中 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的含量较低; 而当加入 H<sub>2</sub>O 量较大时, 虽然 —Cl 的水解反应较充分, 但末端带有 Si—OH 的线形聚丁二烯胶束在环己烷溶剂中迅速缩合, 具有核壳结构的 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的 PB 壳将其内部的纳米 SiO<sub>2</sub> 核紧紧包裹阻止了 H<sub>2</sub>O 的进入, 反应达到平衡, 或是得到的 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料沉淀析出, 反应终止, 所以此时产物中 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的含量也较低。

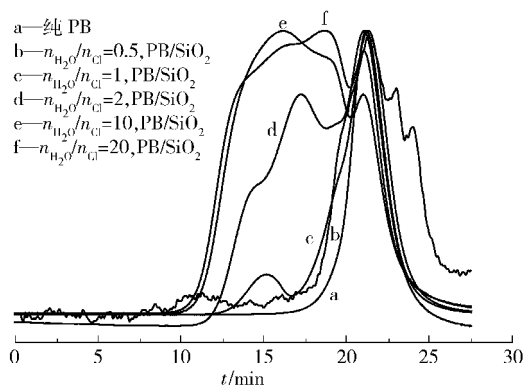


图 8 加 H<sub>2</sub>O 量不同 PB/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的 GPC 谱图

Fig. 8 GPC curves of PB/silica hybrid nanoparticles obtained with different  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}}$

### 2.2.4 SiCl<sub>4</sub> 用量

依照 1.2 节所述合成步骤, 在 PB 分子量为



28000,  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 2$ , 反应时间为 4 h 的条件下改变  $\text{SiCl}_4$  与活性 PB 物质的量之比。

表 3 加  $\text{H}_2\text{O}$  量不同 PB/ $\text{SiO}_2$  杂化材料的  $\gamma$  值  
Table 3  $\gamma$  Values of PB/silica hybrid nanoparticles  
obtained with different  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}}$

$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}}$	$\gamma/\%$	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}}$	$\gamma/\%$
0.5	17.5	10	72.3
1	57.7	20	71.2
2	83.1		

用 GPC 对不同  $\text{SiCl}_4$  量下得到的 PB/ $\text{SiO}_2$  杂化材料的分子量及分子量分布进行了表征, 结果如图 9 所示。加  $\text{SiCl}_4$  量不同对应的产物中 PB/ $\text{SiO}_2$  杂化材料的摩尔分数见表 4, 由表 4 可以看出随着  $\text{SiCl}_4$  量增大, 产物中 PB/ $\text{SiO}_2$  杂化材料的摩尔分数减小。

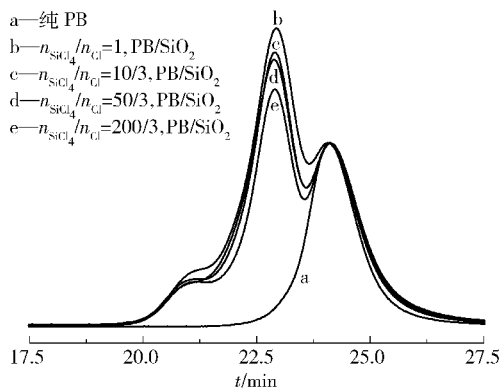


图 9 不同  $\text{SiCl}_4$  用量时 PB/ $\text{SiO}_2$  杂化材料的 GPC 谱图  
Fig. 9 GPC curves of PB/silica hybrid nanoparticles  
obtained with different  $n_{\text{SiCl}_4}/n_{\text{PB}}$

表 4 不同  $\text{SiCl}_4$  用量时 PB/ $\text{SiO}_2$  杂化材料的  $\gamma$  值  
Table 4  $\gamma$  Values of PB/silica hybrid nanoparticles  
with different  $n_{\text{SiCl}_4}/n_{\text{PB}}$

$n_{\text{SiCl}_4}/n_{\text{PB}}$	$\gamma/\%$	$n_{\text{SiCl}_4}/n_{\text{PB}}$	$\gamma/\%$
1	60.6	50/3	50.3
10/3	56.7	200/3	47.2

3 结论

- (1) 在 PB 分子量为 690,  $n_{\text{SiCl}_4}/n_{\text{PB}} = 1.02$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 2$ , 反应时间为 4 h 的条件下合成了具有纳米尺寸核壳结构的 PB/ $\text{SiO}_2$  杂化材料, 颗粒尺寸在 100 nm 左右。
- (2) 适当延长反应时间, 减小活性聚丁二烯分子量及  $\text{SiCl}_4$  量, 可使产物中 PB/ $\text{SiO}_2$  杂化材料的摩

尔分数增加。

(3) 其他条件不变, 当  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Cl}} = 2$  时产物中 PB/ $\text{SiO}_2$  杂化材料的摩尔分数最大。

参考文献:

[1] 韩丙勇, 吴友平, 鲁建民, 等. 橡胶增强的新设想及增强相与连续相一体化橡胶的设计[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(1): 1-4.  
Han B Y, Wu Y P, Lu J M, et al. New idea in rubber reinforcement and design of integrative rubber of reinforcing phase and rubber phase[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2009, 32 (1): 1-4. (in Chinese)

[2] Prasertsri S, Rattanasom N. Mechanical and damping properties of silica/natural rubber composites prepared from latex system[J]. Polymer Testing, 2011, 30(5): 515-526.

[3] 田军涛, 许炳才. 非炭黑橡胶补强填料的应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2006, 53(1): 52-62.  
Tian J T, Xu B C. Progress of application research on non-black rubber reinforcing fillers[J]. China Rubber Industry, 2006, 53(1): 52-62. (in Chinese)

[4] Hassan H H, Ateia E, Darwish N A, et al. Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded styrene butadiene rubber[J]. Materials and Design, 2012, 34: 533-540.

[5] Hübner E, Allgaier J, Meyer M, et al. Synthesis of polymer/silica hybrid nanoparticles using anionic polymerization techniques[J]. Macromolecules, 2010, 43: 856-867.

[6] Wang M J, Wolff S, Donnet J B. Filler-elastomer interactions. Part I: silica surface energies and interactions with model compounds[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1991, 64(4): 559-576.

[7] Chang C C, Oyang T Y, Hwang F H, et al. Preparation of polymer/silica hybrid hard coatings with enhanced hydrophobicity on plastic substrates[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(1): 72-76.

[8] Marini M, Pourabbas B, Pilati F, et al. Functionally modified core-shell silica nanoparticles by one-pot synthesis[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 317(1/2/3): 473-481.

[9] Ikeda Y, Tanaka A, Kohjiya S. Reinforcement of styrene-butadiene rubber vulcanizate by in situ silica prepared by the sol-gel reaction of tetraethoxysilane[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(8): 1497-1503.

- [10] Reculosa S, Poncet-Legrand C, Perro A, et al. Hybrid dissymmetrical colloidal particles[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(13): 3338–3344.
- [11] Parida S K, Dash S, Patel S, et al. Adsorption of organic molecules on silica surface[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 121: 77–110.
- [12] Stamate M D, Lazar I, Lazar G. DC magnetron power dependence of a-SiC: H IR absorption properties[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354: 61–64.

## Synthesis of core-shell polybutadiene/silica hybrid nanoparticles via hydrolysis

SONG XiaoJu LU JianMin ZHANG EnHao HAN BingYong

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering,  
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Core-shell polybutadiene/silica (PB/silica) hybrid nanoparticles have been synthesized by hydrolysis of chlorosilane-functionalized PB synthesized by anionic polymerization techniques. The structure and properties of the PB/silica hybrid material were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and gel permeation chromatography. The microstructure of the PB/silica hybrid material was characterized by laser diffraction particle size analysis, transmission electron microscopy and high resolution transmission electron microscopy. The factors that affect the properties of the product such as reaction time, molecular weight of PB, and the amounts of  $\text{SiCl}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  were varied. The results indicated that the size of the nanoparticles was about 100 nm, and the content of PB/silica hybrid nanoparticles in the product increased with increasing reaction time and with decreasing molecular weight of PB, and on reducing the amount of  $\text{SiCl}_4$ . When the molar ratio  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Cl})$  was 2, the content of PB/silica hybrid nanoparticles in the product was found to be a maximum.

**Key words:** chlorosilane-functionalization; hydrolysis; core-shell structure; polybutadiene/silica hybrid nanoparticles