高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

SiO_2/PMMA超疏水透明复合涂层的制备及性能

聂川淇[1,2]，董富垚[2]，郭子薇[2]，程　龙[2]，杨乃亮[3,4]，
刘克松[2,5]，于存明[2]，江　雷[6]

（1. 北京航空航天大学沈元学院，2. 化学学院，北京 100191；
3. 中国科学院过程工程研究所生物药制备与递送全国重点实验室，北京 100089；
4. 中国科学院大学，北京 100190；5. 北京服装学院材料设计与工程学院，北京 100029；
6. 中国科学技术大学苏州高等研究院，苏州 215004）

摘要　采用浸渍涂覆工艺，通过调控SiO_2纳米粒子浓度、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)浓度及二氯甲烷(CH_2Cl_2)溶剂配比，制备了高性能SiO_2/PMMA超疏水透明复合涂层. 利用接触角测量仪与紫外-可见分光光度计表征了样品，结果表明，当SiO_2纳米粒子浓度为6.25 g/L时，涂层的超疏水性能与透明性可实现最优平衡，静态接触角达(160.8±1.1)°，550 nm波长透光率超90%. 实验表征与机理分析显示，该浓度下纳米颗粒构建的微纳结构与聚合物基体形成协同效应，这既满足超疏水Cassie-Baxter态的表面粗糙度需求，又规避了过量颗粒累积引发的米氏散射，保持超疏水高透明性. 该方法具有原料易得、工艺简便及适用性广等特点，制备的超疏水透明涂层展现出优异的自清洁性能，在光学器件表面防护及光伏组件自清洁领域具有广阔的应用潜力.

关键词　超疏水；透明；SiO_2/PMMA复合涂层；自清洁

中图分类号　O647　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250346

Preparation and Performance of SiO_2/PMMA Superhydrophobic Transparent Composite Coatings

NIE Chuanqi[1,2], DONG Fuyao[2], GUO Ziwei[2], CHENG Long[2],
YANG Nailiang[3,4*], LIU Kesong[2,5*], YU Cunming[2*], JIANG Lei[6]

(*1. School of Shenyuan, 2. School of Chemistry, Beihang University, Beijing* 100191, *China*;
3. State Key Laboratory of Biopharmaceutical Preparation and Delivery, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100089, *China*;
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, *China*;
5. School of Materials Design & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, *China*;
6. Suzhou Institute for Advanced Research, University of Science and Technology of China, Suzhou 215004, *China*)

Abstract　Through dip-coating technology, a series of composite coatings was fabricated by adjusting the

收稿日期：2025-11-12. 网络首发日期：2025-12-03.

联系人简介：杨乃亮，男，博士，研究员，主要从事纳米材料的合成与组装方面的研究. E-mail：nlyang@ipe.ac.cn
刘克松，男，博士，教授，主要从事仿生浸润性方面的研究. E-mail：liuks@buaa.edu.cn
于存明，男，博士，副教授，主要从事仿生浸润性方面的研究. E-mail：ycmbhs@iccas.ac.cn

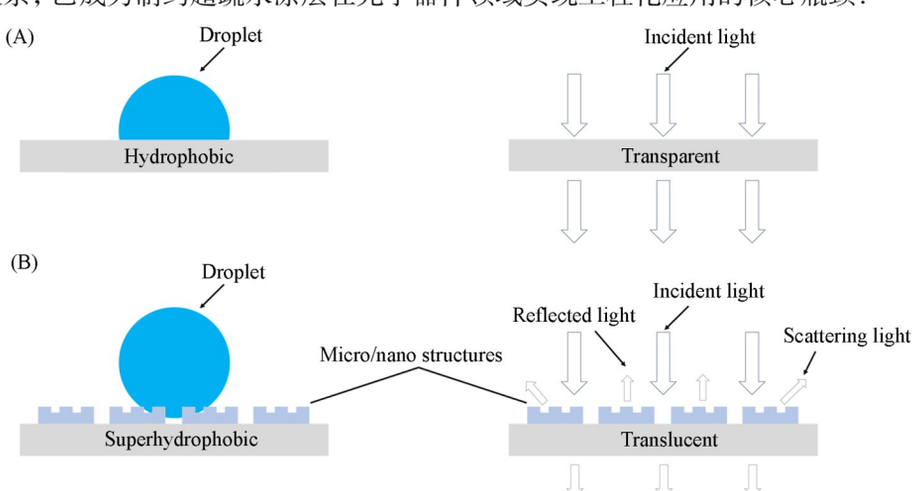
基金项目：北京市自然科学基金(JQ22004)、国家自然科学基金(批准号：22575010，22175011，52472293，92163209)和国家国防科工局海水提铀项目(批准号：HNKF202216(36))资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Beijing, China(JQ22004), the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22575010, 22175011, 52472293, 92163209) and the Project of the State Administration of Science, Technology and Industry of National Defence (SASTIND) Uranium Extraction from Seawater, China(No.HNKF202216(36)).

concentration parameters of nano-SiO_2 particles, PMMA, and dichloromethane (CH_2Cl_2) solvent. Systematic characterization using the contact angle measurements and the UV-Vis spectrophotometry revealed that the material achieved optimal performance balance of superhydrophobicity and transparency at a nanoparticle concentration of 6.25 g/L, exhibiting a static contact angle of (160.8±1.1)° and a transparency exceeding 90% at 550 nm. Mechanistic analysis revealed that the hierarchical micro-nano structures formed by nanoparticles at this concentration synergistically interacted with the polymer matrix, concurrently generating the surface roughness for the superhydrophobic Cassie-Baxter state while preventing Mie scattering effects to preserve the high transparency typically compromised by excessive particles. This research highlights advantages such as the availability of raw materials, straightforward processing, and low manufacturing costs, demonstrating promising self-cleaning potential and broad application prospects in the protection of optical device surfaces and the self-cleaning of photovoltaic modules.

Keywords Superhydrophobicity; Transparency; SiO_2/PMMA composite coating; Self-cleaning

超疏水透明功能材料集高透光性、疏水防护能力与自清洁特性于一体，在能源转换、环境工程、光学器件及生物医学等前沿领域展现出极高的应用价值，其研发进程对推动科技进步与相关产业升级具有关键意义[1~8]. 以实际应用场景为例，汽车挡风玻璃经表面功能化处理后，可有效防止雨水附着并抑制雾气生成，显著提升驾驶安全性；相机光学镜头通过该技术构建抗污染界面，能大幅降低户外设备的维护频率与成本. 从表面微纳结构与超疏水性能、透光性能之间的构效关系分析：在Scheme 1(A)中，光滑疏水表面因未构建微纳结构，光线可顺畅穿透，从而保持优异的透明性，但表面液滴仅呈现基础疏水性，无法达到超疏水状态；而Scheme 1(B)中，超疏水性能的实现需依托多级微纳复合结构，以维持稳定的Cassie-Baxter态[9]，但光学透明性却要求表面粗糙度控制或接近亚波长尺度，才能有效抑制光散射. 由此可见，二者存在本征竞争关系，即当表面微纳结构的特征尺寸接近可见光波长(350~800 nm)时，会引发显著的米氏散射，直接导致涂层透光率下降、雾度值急剧升高[10~15]. 这种“性能此长彼消”的博弈关系，已成为制约超疏水涂层在光学器件领域实现工程化应用的核心瓶颈.



Scheme 1 Schematic illustration of the competitive relationship between superhydrophobicity and optical transparency of surfaces

(A) Schematic of a hydrophobic surface without micro/nano structures: incident light can transmit through the surface with minimal obstruction, maintaining good transparency; (B) Schematic of a surface with micro/nano structures: the micro/nano structures provide the necessary surface roughness to achieve a superhydrophobic state (Cassie-Baxter model). However, these structures cause incident light to undergo reflection and scattering, which reduces the light transmittance of the surface, resulting in a translucent appearance.

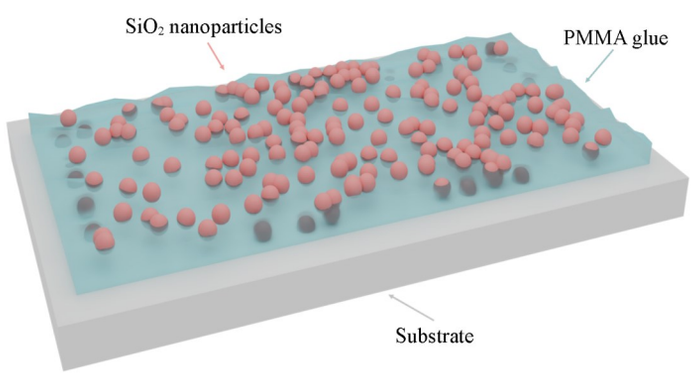
当前透明超疏水材料的制备主要遵循自上而下(top-down)构筑微纳结构和自下而上(bottom-up)纳米粒子自组装两大技术路径[10,16~20]，具体涵盖激光刻蚀、等离子体化学沉积(PECVD)、界面自组装及溶胶-凝胶模板法等工艺[21]. 氟硅烷、金属氧化物和氮化物等可用于表面处理，用作填料或用于制备涂

层[22]. 如，2012年，Deng等[23]通过氨催化四乙氧基硅烷(TES)的化学气相沉积(CVD)工艺，在蜡烛烟灰模板表面构建纳米二氧化硅包覆层，经600 ℃煅烧及低表面能修饰后即可制备疏水疏油的超双疏涂层[23]；2018年，Zhong等[24]采用飞秒激光烧蚀技术在玻璃基体构建多级微纳结构，经十七氟癸基三甲氧基硅烷改性后，实现了接触角高达162°、滚动角低至1.5°且平均透光率在可见光波段(400~800 nm)维持92.5%的优异性能；2020年，Han等[25]发展了聚苯乙烯微球自组装掩模与等离子体刻蚀协同工艺，制备了出周期性规则二氧化硅纳米柱阵列，光透射率较裸玻璃提高了约5%，经过PFPE疏水改性后，静态水接触角达155°. 尽管上述方法在实现材料的透明、超疏水性质方面取得了突破，但其依赖高精度加工设备(如飞秒激光系统)和复杂工艺步骤，显著提高了制备成本，严重制约了产业化进程.

本文基于超疏水SiO_2纳米粒子折射率(n=1.46)与PMMA的折射率(n=1.49)匹配进行设计，构建了微纳协同效应的透明超疏水复合体系(Scheme 2). 超疏水SiO_2纳米粒子一方面具有波长尺寸(14 nm)，其引发的光散射可忽略不计[26]；另一方面其可以在涂层内部形成微纳米多级粗糙结构，为超疏水奠定结构基础. PMMA基体通过分子链缠结及弱相互作用实现了SiO_2纳米粒子的稳固固定[27]，其本征高透光性(透光率>92%@550 nm)与SiO_2间仅0.03的低折射率差(Δn)形成协同作用[28]，有效抑制界面菲涅尔反射[式(1)].

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \tag{1}$$

式中，n_1为空气折射率(1.00)；n_2为涂层有效折射率. 由于SiO_2(n=1.46)与PMMA(n=1.49)的折射率差仅为0.03，涂层有效折射率约为1.48，代入上式得界面反射率R≈0.028%. 基于上述设计思想，采用浸渍-提拉工艺(室温干燥)，在玻璃基底表面构筑有机/无机复合透明超疏水涂层，其静态水接触角达(160.8±1.1)°，550 nm波长下透光率高达91.1%，实现了超疏水性与透明性的最优平衡. 此外，该涂层展现出优异的基底适配性，可稳定涂覆于木材、金属、陶瓷、纸张及PET等多种基材表面；同时具备显著的功能实用性，对尘土、人造血浆等典型污染物表现出高效自清洁与防污性能.



Scheme 2 Schematic illustration of the transparent superhydrophobic coating structure, consisting of SiO_2 nanoparticles dispersed in PMMA glue and deposited on a substrate

The SiO_2 nanoparticles provide surface roughness for superhydrophobicity, while the PMMA glue ensures optical transparency and adhesion to the substrate.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

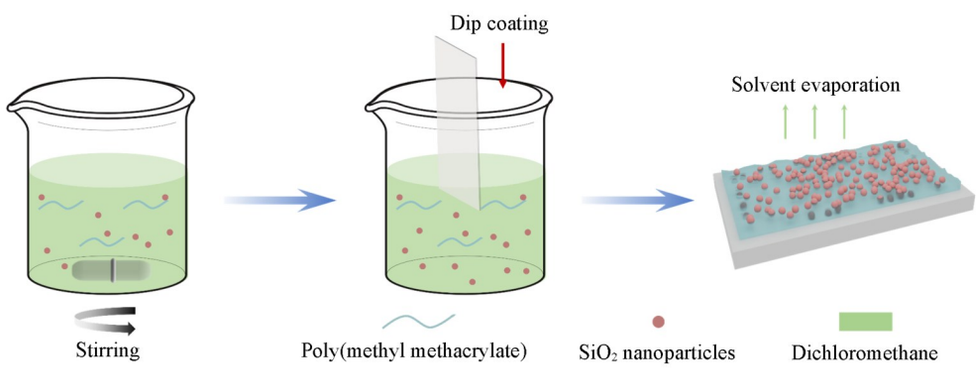
二氯甲烷(CH_2Cl_2)，分析纯，现代东方(北京)科技发展有限公司；疏水性二氧化硅纳米颗粒(SiO_2)(Aerosil R202，粒径14 nm)，赢创(德国)工业集团；聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA，M_w≈350000)，分析纯，梯希爱(上海)化成工业发展有限公司.

SDWK-210型接触角测量仪，东莞晟鼎精密仪器有限公司；LAMBDA 1050+型全息紫外可见近红外分光光度计，美国PerkinElmer公司；JSM-IT700HR/LA型扫描电子显微镜，日本电子株式会社；

ContourX-500型白光干涉仪，美国Bruker公司.

1.2 实验过程

1.2.1 SiO_2/PMMA超疏水透明涂层的制备 SiO_2/PMMA超疏水透明涂层的制备流程如Scheme 3所示. 首先，设计了两组变量实验. 第一组：分别称取疏水SiO_2纳米粒子0.15，0.20，0.25，0.30和0.40 g，置于5个50 mL烧杯中，向每个烧杯中加入40 mL二氯甲烷(CH_2Cl_2)，再加入0.2 g PMMA粉末. 第二组：称取0.25 g疏水SiO_2，分别置于另5个50 mL烧杯中，向每个烧杯中加入40 mL CH_2Cl_2，再分别加入PMMA粉末，用量为0.05，0.1，0.2，0.3和0.4 g. 向所有烧杯中放入磁力搅拌子，用封口膜密封后，以200 r/min的转速持续搅拌20 min，直至PMMA完全溶解且SiO_2纳米粒子均匀分散，形成均一、稳定的溶液. 随后采用浸渍-提拉工艺进行涂覆：将预处理后的玻璃基底垂直浸入溶液中静置2 s，以约2 cm/s的恒定速率提拉，室温下干燥2 min，即可在玻璃基底表面构筑起SiO_2/PMMA超疏水透明复合涂层.



Scheme 3 Schematic illustration of the fabrication process for the transparent superhydrophobic coating

1.2.2 涂层接触角的测量 采用接触角测量仪表征了样品表面的浸润性：使用微注射器在待测样品表面滴加3 μL去离子水；通过CCD相机捕获固-液-气三相线轮廓；采用仪器配套软件自动计算液滴静态接触角；每组样品选择5个非连续区域进行测量，记录静态接触角数值并计算平均值.

1.2.3 涂层厚度及粗糙度的测量 采用Bruker白光干涉仪，测定了不同SiO_2纳米粒子的浓度以及不同PMMA浓度制备样品的涂层厚度及表面粗糙度(*Ra*).

1.2.4 透光率测量和电子显微镜表征 采用分光光度计在350~800 nm波长范围(覆盖可见光区)内测定了透明超疏水涂层及空白玻璃基板的透光率. 使用场发射扫描电子显微镜对超疏水透明涂层进行了表面形貌表征.

1.2.5 防污和自清洁性能测试 为评估材料的防污和自清洁性能，选取SiO_2纳米粒子的浓度为6.25 g/L样品进行以下5组对照实验：将去离子水、人造血浆(模拟真实血液的颜色和流变特性)、泥浆、咖啡及可乐从约10 cm高度处垂直滴落至普通玻璃和超疏水透明材料涂层玻璃表面，两者均固定于约15°倾斜的平台上，利用摄像机记录液滴的运动情况.

1.2.6 耐酸碱性能测试 为评估涂层的化学稳定性，选取SiO_2纳米粒子浓度为6.25 g/L的样品在25 ℃下将涂层样品分别浸入0.1 mol/L氢氧化钠溶液、0.05 mol/L的稀硫酸溶液及0.1 mol/L的氯化钠溶液中，恒温浸泡5，10，15，20，25和30 min后取出，用去离子水冲洗3次并自然干燥. 采用与1.2.2节相同接触角测量条件测定了处理前后接触角的变化.

2 结果与讨论

2.1 SiO_2纳米粒子浓度对复合涂层浸润性及透明度的影响

首先探究了SiO_2纳米粒子浓度对复合涂层浸润性及透明度的影响. 需要说明的是，实验中经过初步优化后选取PMMA的浓度为5 g/L，其原因在于PMMA浓度过高会延长溶剂溶解时间，浓度过低则会

导致涂层黏附效果不佳. 图1(A)呈现了不同SiO_2纳米粒子浓度(3.75~10.00 g/L)下, SiO_2/PMMA复合涂层膜厚度的变化规律. 当SiO_2纳米粒子浓度为3.75 g/L时, 涂层厚度为(44.1±3.8) nm, 处于较薄区间; 当浓度提高至5.00和6.25 g/L, 涂层厚度逐步增至(52.5±8.2)和(62.8±7.7) nm; 浓度进一步提高至7.50和10.00 g/L, 涂层厚度持续增加至(74.6±5.3)和(102.2±11.4) nm, 整体呈单调递增趋势. SiO_2纳米粒子浓度对SiO_2/PMMA复合涂层浸润性具有关键调控作用, 其影响趋势与涂层厚度变化一致: 即随纳米SiO_2浓度升高, 涂层浸润性(超疏水性)同步增强. 如图1(B)所示, 当粒子浓度为3.75 g/L时, 涂层静态水接触角为(120.1±0.9)°, 仅表现出疏水性; 粒子浓度提升至5.00 g/L, 接触角增至(124.2±0.8)°, 疏水性有所增强, 但仍未达到超疏水范畴(接触角≥150°); 当粒子浓度进一步提高至6.25 g/L时, 涂层静态接触角跃升至(160.8±1.1)°, 从而实现超疏水性能; 继续增加粒子浓度至7.50和10.00 g/L, 接触角分别维持在(163.2±1.3)°和(162.1±0.9)°, 表明超疏水性能在该浓度区间内保持稳定. 图1(C)示出了纳米SiO_2粒子浓度(3.75~10.00 g/L)与复合涂层表面算术平均粗糙度(R_a)的量化关系. 结果表明, 当粒子浓度为3.75 g/L时, 涂层表面R_a=(171.7±4.2) nm, 表面粗糙程度较低; 随着浓度提升至5.00 g/L, R_a显著增至约(235.6±9.0) nm, 表面粗糙度增幅明显; 浓度进一步提高至6.25 g/L时, R_a跃升至约(286.3±9.2) nm; 当浓度继续增加到7.50和10.00 g/L时, R_a分别达到约(307.3±4.7)和(315.2±10.7) nm, 呈现持续缓慢增长的趋势. 涂层表面粗糙度直接由纳米SiO_2粒子的分散状态与堆积结构决定. 由图1(C)所示电子显微镜照片可见, 低浓度下(3.75 g/L)粒子分布稀疏, 难以形成显著的微纳粗糙结构; 随着浓度升高, 粒子在涂层中逐渐聚集并构建起多级微纳协同结构, 从而导致表面粗糙度持续提升. 这一变化规律与静态水接触角的演变趋势高度契合, 即表面粗糙度的递增为超疏水Cassie-Baxter态的形成提供了结构基础, 当R_a达到一定阈值(如6.25 g/L对应约290 nm)

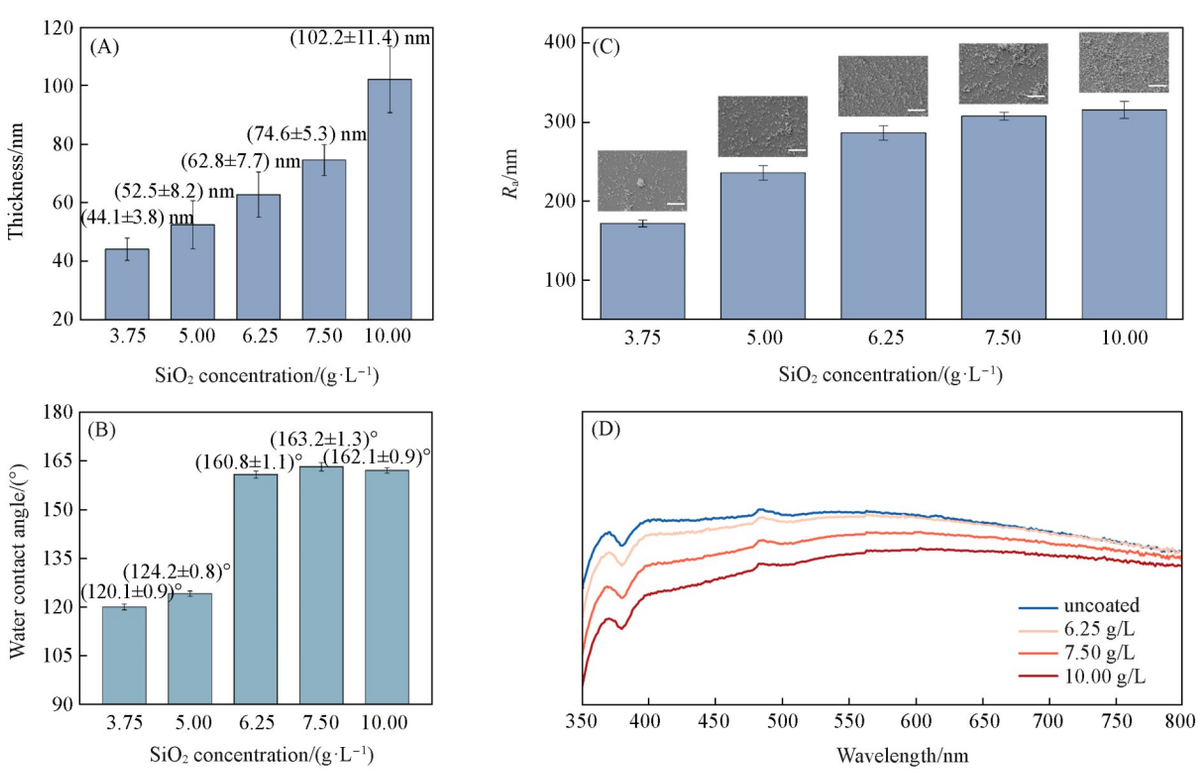


Fig. 1 Influence of SiO_2 nanoparticle concentration on the wettability and transparency of composite coatings(PMMA: 5 g/L)

(A) Influence of SiO_2 concentration on the SiO_2/PMMA coating's thickness; (B) water contact angle of SiO_2/PMMA coatings as a function of SiO_2 concentration; (C) surface roughness (R_a) of SiO_2/PMMA coatings with different SiO_2 concentrations and the corresponding SEM images (insets, scale bar: 5 μm); (D) UV-Vis transmittance spectra of uncoated glass and SiO_2/PMMA coatings with varying SiO_2 concentrations in the wavelength range of 350—800 nm.

时，涂层实现了超疏水性能的跃升．该结果从结构层面阐释了纳米粒子浓度对涂层浸润性的调控机制，为优化涂层超疏水性能的结构设计提供了关键实验支撑．

图1(D)所示透射率光谱图系统对比了未涂层玻璃(uncoated)与不同SiO_2纳米粒子浓度(6.25，7.50，10.00 g/L)复合涂层在可见光波段(350~800 nm)的透光性能(其它浓度因未达到超疏水效果，未纳入分析)．可见，未涂层玻璃在可见光波段的透光率整体高于91.4%，表现出优异的光学透明性；当SiO_2纳米浓度为6.25 g/L时，涂层在550 nm波长处的透光率仍保持在91%以上，与未涂层玻璃的透光性能差异较小；随着浓度提升至7.50和10.00 g/L，涂层透光率呈逐渐下降趋势，在550 nm波长处分别降至约89.5%和87.8%．透光率的变化与纳米粒子的分散状态及表面粗糙结构密切相关．低浓度(6.25 g/L)下，SiO_2纳米粒子与PMMA基体形成折射率匹配的复合体系，同时复合涂层厚度较低[(62.8±7.7) nm]且粒子尺寸(14 nm)远小于可见光波长，因此仅引发微弱的光散射，保障了高透光性；当浓度升高(≥7.50 g/L)时，粒子聚集程度增加，复合涂层厚度增加且表面粗糙结构的特征尺寸逐渐接近可见光波长，引发米氏散射效应加剧，导致透光率显著下降．这一结果直观印证了纳米粒子浓度对复合涂层光学透明性的关键调控作用，与超疏水性能的变化规律形成互补，为实现“超疏水-高透明”性能平衡的涂层设计提供了光学层面的实验依据．

2.2 PMMA浓度对复合涂层浸润性的影响

图2(A)示出了不同PMMA浓度(1.25~10.00 g/L)下疏水SiO_2/PMMA复合涂层的厚度变化规律．结果表明，当PMMA浓度为1.25 g/L时，涂层厚度为(42.7±8.4) nm，处于较薄区间；随着浓度提升至2.50和5.00 g/L，涂层厚度逐步增至(52.2±7.4)和(62.8±7.7) nm；浓度进一步提高至7.50和10.00 g/L，涂层厚度持续增加至(80.5±8.3)和(94.5±11.1) nm，整体呈单调递增趋势．同时，PMMA浓度对复合涂层的浸润性存在重要影响．如图2(B)所示，当PMMA浓度为1.25 g/L时，涂层静态水接触角为(136.4±0.7)°，表现出一定疏水性；浓度提升至2.5 g/L时，接触角增至(153.5±0.8)°，达到超疏水范畴；当浓度进一步提高至5 g/L时，接触角达到(160.8±1.1)°，涂层的超疏水性能进一步提高．然而，继续增加PMMA浓度至7.50和10.00 g/L，接触角分别降至(120.9±0.5)°和(117.1±0.6)°，疏水性显著衰减．图2(C)示出了PMMA浓度对R_a的影响．当PMMA浓度为1.25 g/L时，涂层表面R_a约为(181.4±7.2) nm，粗糙程度较低；随浓度提升至2.50 g/L，R_a显著增至约(258.0±10.2) nm，表面粗糙度增幅明显；浓度进一步提高至5.00 g/L时，R_a跃升至约(286.3±9.2) nm；当浓度继续增加到7.50和10.00 g/L，R_a分别达到约(322.1±6.2)和(384.8±8.5) nm，呈现持续增长的趋势．此外，结合图2(C)电子显微镜照片可知，低浓度时(1.25~5.00 g/L)，PMMA分子链通过缠结作用辅助纳米粒子形成微纳分级粗糙结构，因此其表面粗糙度随浓度升高而递增；当浓度超过5.00 g/L后，过量的PMMA虽继续提升表面粗糙度，但结合接触角数据可知，此时涂层超疏水性能反而衰减．这是因为过量PMMA会包裹纳米粒子，破坏了超疏水所需的“微纳粗糙结构+低表面能”协同效应．例如，当PMMA浓度为

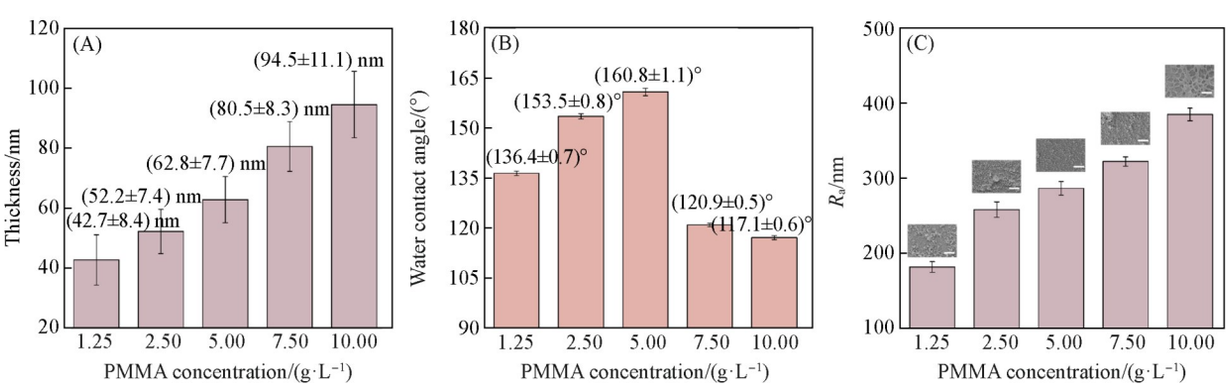


Fig. 2 Influence of PMMA concentration on the wettability of composite coating

(A) Influence of PMMA concentration on the SiO_2/PMMA coating's thickness; (B) water contact angle of SiO_2/PMMA coatings as a function of PMMA concentration; (C) surface roughness(R_a) of SiO_2/PMMA coatings with different PMMA concentrations and the corresponding SEM images(insets, scale bar: 5 μm).

10.00 g/L时，涂层表面形成大量孔洞结构，孔洞之间由连续且表面较为均匀的PMMA基质连接，而空洞内部存在大量SiO_2纳米粒子，这使其较难实现超疏水功能.

2.3 SiO_2/PMMA超疏水透明复合涂层的化学稳定性

首先探究了玻璃(Glass)和PET基底上SiO_2/PMMA超疏水透明复合涂层在pH=1强酸溶液中浸泡不同时间(0~30 min)的静态水接触角变化，以评估其耐酸稳定性. 如图3所示，初始状态下(未浸泡)，玻璃与PET基底涂层的接触角分别为(160±1.1)°和(159.6±0.9)°，均展现超疏水性能；浸泡5 min时，玻璃基底涂层接触角小幅升至约(164.3±1.0)°，PET基底涂层降至约(154.8±0.4)°；10~30 min浸泡阶段，玻璃基底涂层接触角稳定维持在(160±5)°区间，PET基底涂层稳定在(155±5)°范围，超疏水性能未出现显著衰减. 涂层在强酸环境中的优异稳定性源于有机/无机组分的协同作用：SiO_2纳米粒子具备优异化学惰性，可有效抵御强酸腐蚀；PMMA基体通过分子链缠结作用牢固固定粒子，保障微纳粗糙结构完整性. 这种结构稳定性与化学稳定性的协同效应，使涂层在pH=1强酸浸泡后仍保持超疏水性能，为其在强酸性工况(如酸性环境光学器件防护、化工设备自清洁涂层)中的应用提供了可靠性能保障.

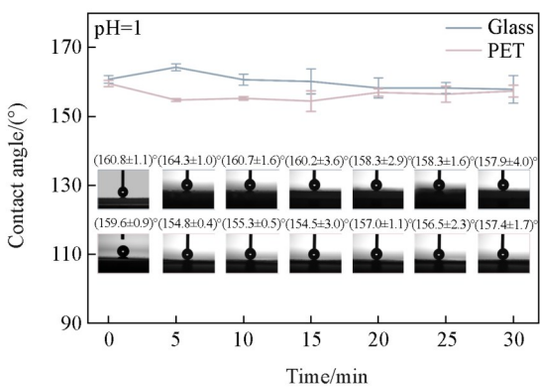


Fig. 3 Water contact angle variation of SiO_2/PMMA coatings on glass and PET substrates over time in a solution(pH=1)

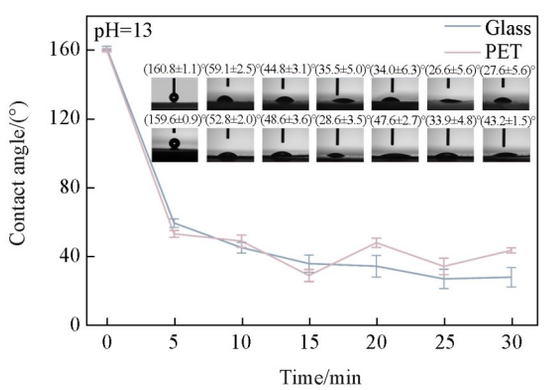


Fig. 4 Water contact angle variation of SiO_2/PMMA coatings on glass and PET substrates over time in a solution(pH=13)

同时，探究了玻璃(Glass)和PET基底上SiO_2/PMMA超疏水复合透明涂层在pH=13强碱溶液中浸泡不同时间(0~30 min)后的静态水接触角变化，以表征其耐碱稳定性. 如图4所示，初始状态下，玻璃和PET基底涂层的接触角分别为(160.8±1.1)°和(159.6±0.9)°，表现出超疏水性能；浸泡时间为5 min时，二者接触角急剧降至约(59.1±2.5)°(玻璃基底)和(52.8±2.0)°(PET基底)，超疏水性能完全丧失；随着浸泡时间延长至15 min，接触角进一步降至约(35.5±5.0)°(玻璃基底)和(28.6±3.5)°(PET基底)；后续20~30 min浸泡过程中，接触角分别维持在25°~35°(玻璃基底)和30°~45°区间，涂层表现为亲水性. 涂层在强碱环境下的快速失效源于有机基体和SiO_2的化学降解. PMMA分子链中的酯基(—COO—)在强碱性条件下易发生水解反应，导致分子链断裂、基体结构破坏，进而使纳米SiO_2粒子的微纳粗糙结构坍塌；同时，强碱会对SiO_2纳米粒子能产生侵蚀，双重作用下致使涂层超疏水性能迅速衰减.

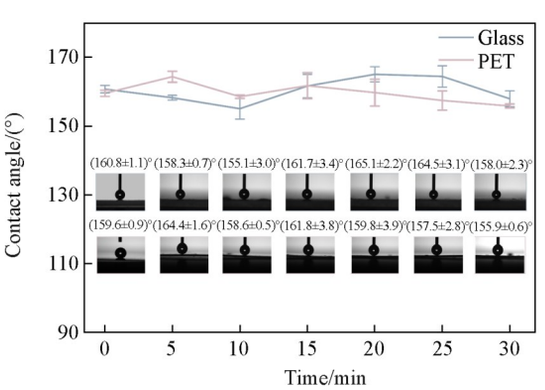


Fig. 5 Water contact angle variation of SiO_2/PMMA coatings on glass and PET substrates over time in a solution of 0.1 mol/L NaCl

图5示出了玻璃和PET基底上超疏水SiO_2/PMMA复合透明涂层在0.1 mol/L NaCl水溶液中浸泡不同时间(0~30 min)后的静态水接触角变化，以评估其耐盐稳定性. 结果表明，初始状态下，玻璃和PET基底涂层的水接触角分别为(160.8±1.1)°和

(159.6±0.9)°，展现超疏水性能；浸泡5 min时，PET基底涂层的水接触角小幅增大至约(164.4±1.6)°，玻璃基底涂层的水接触角降至约(158.3±0.7)°；在10~30 min浸泡过程中，玻璃和PET基底涂层的水接触角均维持在155°~165°范围，超疏水性能未出现显著衰减．涂层在盐溶液中的优异稳定性源于有机/无机组分的化学惰性与结构完整性．纳米SiO_2粒子对盐溶液(NaCl)具有化学耐受性，PMMA基体也不会与盐离子发生显著反应；同时，涂层的微纳粗糙结构在盐溶液浸泡过程中未被破坏．

2.4 SiO_2/PMMA超疏水透明复合涂层的普适性及自清洁性能

探究了SiO_2/PMMA超疏水透明复合涂层在木材、铜、纸张、陶瓷、PET及石膏6种不同基底上的涂覆效果与静态水接触角变化，直观呈现其基底适配性及超疏水性能普适性．如图6(A)所示，未涂覆木材的水接触角为(53.6±1.4)°，涂覆后增大至(157.2±0.4)°，实现了超疏水转变；图6(B)中，未涂覆铜的水接触角为(103.4±1.1)°，涂覆后达(159.5±0.3)°，超疏水性能显著提升；图6(C)显示，未涂覆纸张的水接触角为(33.6±4.0)°，涂覆后增至(156.1±0.4)°，超疏水性能优异；图6(D)表明，未涂覆陶瓷的接触角为(42.3±1.3)°，涂覆后达(160.3±0.3)°，实现了超疏水改性；图6(E)中，未涂覆PET的水接触角为(72.7±3.9)°，涂覆后升至(159.6±0.9)°，超疏水性能明显增强；图6(F)显示，未涂覆石膏因完全亲水，水接触角为0°，涂覆后达(156.1±0.2)°，实现了超疏水转变．超疏水透明涂层的PMMA基体成膜性优良且基底附着力强，可在木材、金属及高分子等异质表面形成连续涂层．同时，涂层的透明特性确保基底修饰前后外观无显著变化，表明其在多基材表面改性领域的广阔应用潜力．

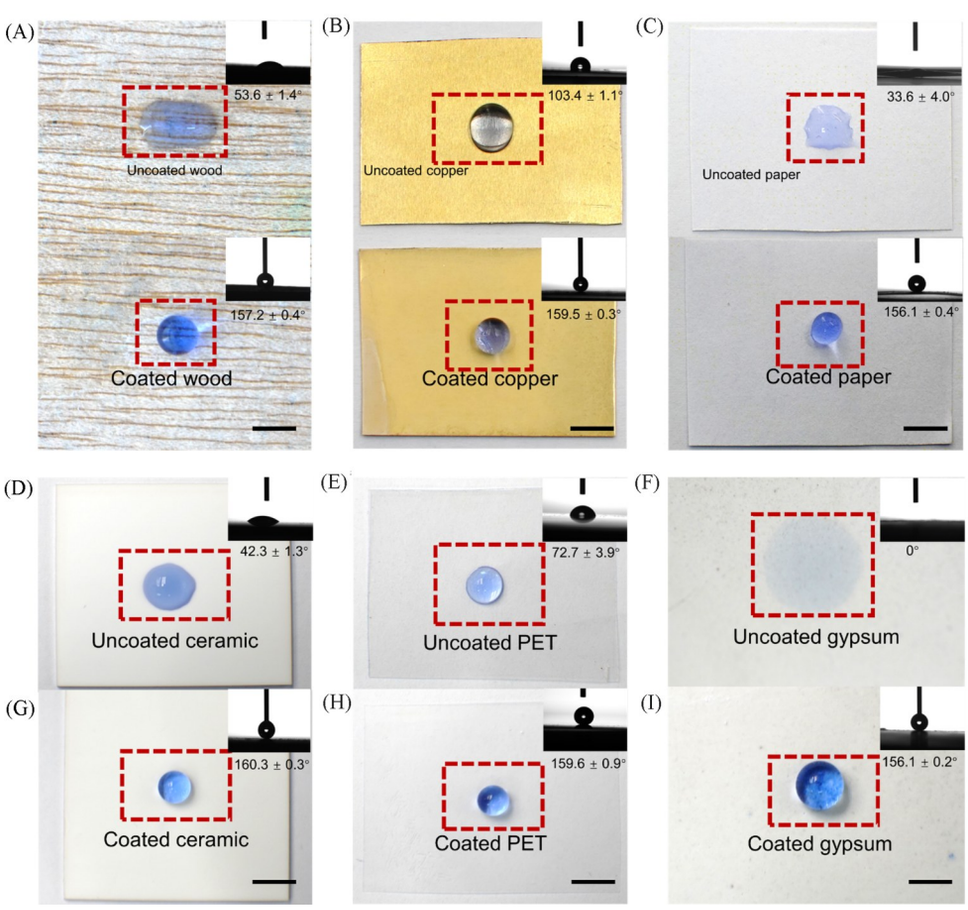


Fig. 6 Water contact angle images of different uncoated and coated substrates

(A) Wood; (B) copper; (C) paper; (D) ceramic; (E) PET; (F) gypsum. Scale bar: 5 mm.

此外，通过模拟人造血浆、尘土、咖啡渍和酱油渍等污染物的附着与冲洗过程，表征了SiO_2/PMMA超疏水透明复合涂层的自清洁性能．如图7(A)所示，人造血浆在未涂覆玻璃表面(i)完全铺展并牢固附着，难以清除(A_1)；而在涂覆后表面呈球形液滴状，用时167 ms便可从超疏水表面完全滚落(红色虚

线箭头)、表面无残留，彰显优异防污及自清洁能力(B_1). 如图7(B)所示，尘土在未涂覆表面大量堆积且紧密黏附，水流难以完全冲洗干净；而涂覆后表面上携带尘土的液滴迅速滚动离开超疏水表面，不会有尘土残留，表面保持洁净. 如图7(C)所示，咖啡渍在未涂覆表面大面积铺展，污染严重；在涂覆后表面上可快速滚落(用时200 ms)、彻底清除，无残留痕迹. 可乐液体在未涂覆表面完全铺展，在涂覆后表面则呈球形液滴快速滚落(183 ms)，表面洁净如初[图7(D)]. 上述结果从实用维度验证了SiO_2/PMMA超疏水透明复合涂层在多污染物场景下的高效自清洁性能，为其在日常防污、医疗设备防护等领域的应用提供了支撑.

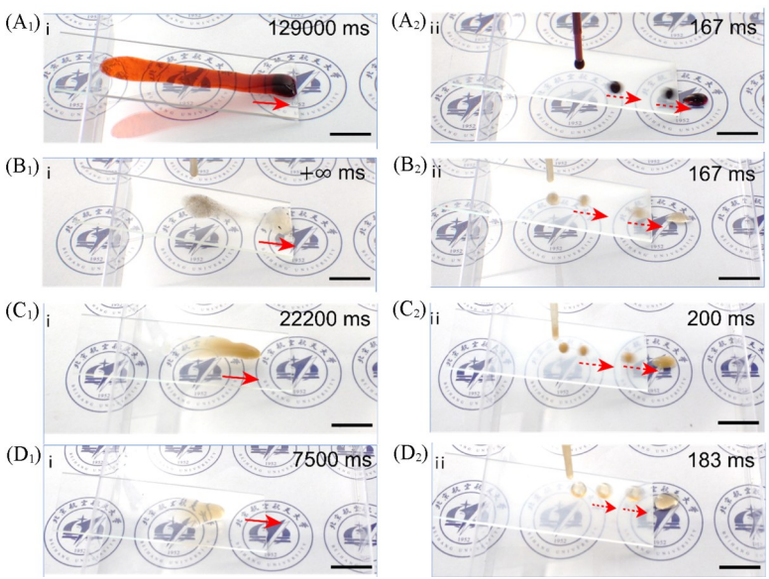


Fig. 7 Self-cleaning performance demonstration of the SiO_2/PMMA superhydrophobic transparent coating

(A) Artificial blood; (B) muddy water; (C) coffee; (D) coke. Scale bars: 1 cm.

3 结　论

针对超疏水透明材料“超疏水性与透明性难以兼顾”的核心瓶颈，提出了SiO_2纳米粒子与PMMA折射率匹配(Δn=0.03)的设计思路，通过抑制光散射与构建“结构-光学”协同体系，破解了传统材料的“超疏水与透明”性能博弈难题. 采用低成本浸渍涂覆工艺，在最优配比(SiO_2: 6.25 g/L, PMMA: 5.00 g/L, CH_2Cl_2: 40 mL)下，复合涂层实现静态水接触角(160.8±1.1)°与550 nm波长透光率>90%的核心性能平衡. 该复合涂层适配性广泛，可稳定涂覆于木材、铜、纸张、陶瓷、PET及石膏等多种基底表面，且对人造血浆、尘土、咖啡渍和可乐等污染物展现优异的自清洁性能. 基于上述性能优势，该复合涂层可广泛应用于光学器件表面防护(如相机镜头、显示屏)、光伏组件自清洁(提升发电效率)、生物医学设备防污(如医疗器械表面)以及日常用品防污(如厨房陶瓷、PET制品)等领域，为相关领域技术升级提供了新型材料解决方案.

参　考　文　献

[1] Tian K., Chen C., Xiong L., Chen X., Fu Q., Deng H., *Small*, **2024**, *20*(23), 2308051
[2] Wang R. J., Jiao X. Y., Pan Y., Wang X. C., Yang Y., Cheng Z. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(3), 202100703(王瑞洁, 焦小雨, 潘宇, 王训春, 杨洋, 成中军. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(3), 20210703)
[3] Tian Y. T., Zhang Y., Li H. J., Lai H., Cheng Z. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(9), 20240220(田永图, 张洋, 李泓颉, 来华, 成中军. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(9), 20240220)
[4] Rather A. M., Vallabhuneni S., Pyrch A. J., Barrubeeah M., Pillai S., Taassob A., Castellano F. N., Kota A. K., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 3735
[5] Liu B. Y., Wu J., Xue C. H., Zeng Y., Liang J., Zhang S., Liu M., Ma C. Q., Wang Z., Tao G., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(31), 2400745
[6] Xuan S., Yin H., Li G., Zhang Z., Jiao Y., Liao Z., Li J., Liu S., Wang Y., Tang C., Wu W., Li G., Yin K., *ACS Nano*, **2023**,

17(21), 21749—21760
[7] Tayel S. A., Abu El-Maaty A. E., Mostafa E. M., Elsaadawi Y. F., *Sci. Rep.*, **2022**, *12*(1), 21236
[8] Zhang Y. F, An L. J., Hao J. X., Yu X. Q., Chen F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, *37*(10), 1882—1890(张友法, 安力佳, 郝建霞, 余新泉, 陈锋. 高等学校化学学报, **2016**, *37*(10), 1882)
[9] Erbil H. Y., Cansoy C. E., *Langmuir*, **2009**, *25*(24), 14135—14145
[10] Luo W., Xu J., Li G., Niu G., Ng K. W., Wang F., Li M., *Langmuir*, **2022**, *38*(23), 7129—7136
[11] Guillaumée M., Liley M., Pugin R., Stanley R. P., *Opt. Express*, **2008**, *16*(3), 1440—1447
[12] Fang Z., Zhu H., Yuan Y., Ha D., Zhu S., Preston C., Chen Q., Li Y., Han X., Lee S., Chen G., Li T., Munday J., Huang J., Hu L., *Nano Lett.*, **2014**, *14*(2), 765—773
[13] Haghanifar S., De Vecchis R. T. R., Kim K. J., Wuenschell J., Sharma S. P., Lu P., Ohodnicki P., Leu P. W., *Nanotechnology*, **2018**, *29*(42), 42LT01
[14] Rahmawan Y., Xu L., Yang S., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*(9), 2955—2969
[15] Zhang B., Xue X., Zhao L., Hou B., *Polymers*, **2024**, *16*(13), 1876
[16] Janowicz N. J., Li H., Heale F. L., Parkin I. P., Papakonstantinou I., Tiwari M. K., Carmalt C. J., *Langmuir*, **2020**, *36*(45), 13426—13438
[17] Zhu T., Cheng Y., Huang J., Xiong J., Ge M., Mao J., Liu Z., Dong X., Chen Z., Lai Y., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *399*, 125746
[18] Dai Z., Chen G., Ding S., Lin J., Li S., Xu Y., Zhou B, *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(7), 2008574
[19] Chen K., Liu S., Lau Y. Y., Seeger S., *Small*, **2022**, *18*(40), 2203820
[20] Li H., Jin Q., Li H., Tong H., Wang K., Chen S., Ouyang G., Wang Z., Li Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(3), 2309684
[21] Fei L., He Z., LaCoste J. D., Nguyen T. H., Sun Y., *The Chem. Record*, **2020**, *20*(11), 1257—1268
[22] Wu P., Xue Z., Yu T., Penkov O. V., *Coatings*, **2023**, *13*(7), 1270
[23] Deng X., Mammen L., Butt H. J., Vollmer D., *Science*, **2012**, *335*(6064), 67—70
[24] Lin Y., Han J., Cai M., Liu W., Luo X., Zhang H., Zhong M., *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(19), 9049—9056
[25] Han G., Nguyen T. B., Park S., Jung Y., Lee J., Lim H., *ACS Nano*, **2020**, *14*(8), 10198—10209
[26] Ghobadi, T.G.U., Ghobadi, A., Ozbay, E., Karadas, F., *ChemPhotoChem*, **2018**, *2*, 161—182
[27] Tadano T., Zhu R., Muroga Y., Hoshi T., Sasaki D., Yano S., Sawaguchi T., *Polymer J.*, **2014**, *46*(6), 342—348
[28] Xi J. Q., Schubert M. F., Kim J. K., Schubert E. F., Chen M., Lin S. Y., Liu W., Smart J. A., *Nat. Photonics*, 2007, *1*(3), 176—179

(Ed.: F, K)