

DESENVOLVIMENTO DE FILME POLIMÉRICO HIDROFÓBICO UTILIZANDO NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA

Isabelle Palma¹; Susana Marraccini Giampietri Lebrão²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *A superhidrofobicidade baseia-se no efeito Lótus, observada inicialmente na planta de lótus (*Nelumbo nucifera*), ou seja, a formação de um ângulo de contato de uma gota de água estática maior que 150° com o substrato. A associação da rugosidade adequada e da ação de agentes redutores de energia de superfície propicia a obtenção desse tipo de superfície. Este estudo foi dividido em três etapas: a síntese das nanopartículas, funcionalização das nanopartículas e a formação da superfície superhidrofóbica. As nanopartículas hidrofóbicas foram obtidas pelo processo sol-gel e funcionalizada com perfluorooctiltriétoxissilano (POTS). O filme polimérico, a base de resina acrílica, teve adições de 0,5 % de nanossílica funcionalizada. Foram ensaiadas camadas poliméricas sem adição de nanossílica funcionalizada e camadas contendo diferentes proporções de nanossílica. Foram realizados ensaios de risco de lápis, deslocamento, brilho, espessura, ângulo de contato e resistência à água. Pode-se observar que a presença de nanossílica funcionalizada aumentou a resistência ao risco, a hidrofobicidade e a aderência da camada, no entanto, diminuiu o brilho.*

Introdução

Revestimentos superhidrofóbicos podem ser usados em superfícies de aviões e tubulações de ar condicionado, por exemplo, onde a superfície não pode congelar em contato com a água. Outro segmento que está em busca dessa tecnologia é o automotivo, na aplicação de nanossílica hidrofóbica na superfície dos veículos devido as suas características, anticorrosiva, resistência a arranhões, ação do intemperismo, entre outras aplicações.

A nanossílica por si só tem comportamento hidrofílico, no entanto, a funcionalização dessas nanopartículas, pela presença de grupos funcionais com flúor que possuem caráter eletronegativo, aumentam a hidrofobicidade (Nanen, Oliveira, Cabreira, Silva & Souza, 2008).

Um revestimento transparente de superfície, com propriedades mecânicas melhoradas foi desenvolvido recentemente através de revestimento polimérico. A nanossílica hidrofóbica melhorou o comportamento antiabrasivo e a resistência a arranhões, sendo possível criar camadas transparentes, resistentes à abrasão e resistente a condições ambientais adversas. (Malaki, Hashemzadeh, & Fadaei Tehrani, 2018). A migração da nanossílica para a superfície do verniz era esperada, o que causou maior dureza do verniz e, por consequência, da dureza da superfície, minimizando a formação de riscos (Tahmassebi, Moradian, Ramezanzadeh, Khosravi, & Behdad, 2010).

Testes com revestimentos carregados com partículas de nanossílica hidrofóbica foram feitos e indicaram menor mudança de cor, quando comparados a testes feitos com poliuretano puro em verniz. Os testes com nanossílica hidrofóbica mostraram menos deterioração em exposição a UV, em geral, a adição da nanossílica aumenta a durabilidade dos revestimentos de verniz, é por conta desta incorporação também que a resistência dos vernizes ao intemperismo foi aumentada. Foram realizados também testes com revestimentos hidrofílicos e estes apresentaram desempenho inferior, com aumento da corrosão do substrato em que foi aplicado, os resultados mostraram que os vernizes compostos com nanossílica hidrofóbica eram mais transparentes, tinham excelente dispersão e alta miscibilidade; os testes feitos foram de resistência ao intemperismo e resistência simulada à lavagem de carros (Jalili & Moradian, 2009).

No setor têxtil há uma grande demanda por superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas, e um grande interesse na fabricação de roupas impermeáveis e autolimpantes, visando a impregnação de manchas e até mesmo odores, em alguns casos mais específicos, como em casos laboratoriais, o interesse dessas superfícies hidrofóbicas é voltado para garantir a segurança a possíveis

contaminações com líquidos nocivos. No mercado já existem alguns produtos que desempenham essa função, como o RustOleum® e o NeverWet®, no geral são na forma de spray capaz de revestir superfícies como tecidos ou madeiras, por exemplo (Tong, Zhou, Wang, Niu, & Wang, 2012).

Material e Métodos

Este estudo foi dividido em três etapas que serão abordadas abaixo, essas etapas são: a síntese das nanopartículas, funcionalização das nanopartículas e a formação da superfície superhidrofóbica.

A aplicação do revestimento foi realizada com aerógrafo do modelo Thor-3, da marca Gatti, em diferentes substratos (aço carbono, aço inox e PMMA), visando a comparação do comportamento da nanossílica nos diferentes substratos e proporções (2:1, 1:1 e em branco).

O método de síntese das nanopartículas foi baseado em trabalho anterior para a manutenção do tamanho das nanopartículas (Picolo, 2019). A funcionalização e a formação da superfície polimérica foram baseadas no trabalho de Meng e colaboradores (Meng Li, Yu Li, Fang Xue & Xinli Jing, 2019).

Síntese das nanopartículas

O método de Stöber foi utilizado para sintetizar as nanopartículas esféricas de sílica. Conhecido também como método sol-gel, consiste em uma reação de hidrólise seguida por condensação. Como precursor, foi utilizado o alcóxido de silicone tetraetoxissilano (TEOS) que, em condições básicas, produz partículas esféricas monodispersas. Para evitar diferentes tamanhos de partícula em uma mesma solução, o processo deve ser mantido isotérmico. Altas temperaturas favorecem a formação de partículas maiores (STÖBER et al., 1968).

Iniciou-se a síntese das nanopartículas adicionando a um béquer de vidro 3,7 mL de etanol P.A. e 1,3 mL de TEOS. Em outro béquer, misturou-se 15 mL de etanol, 3,0 mL de água destilada e a quantidade de catalisador estipulada foi de 5 mL de NH₄OH 28%, a variação de concentração de NH₄OH é, dentre os fatores alteráveis, o que causa maior impacto no tamanho final das nanopartículas (GREASLEY et al., 2016). Deixou-se a solução sob agitação com barra magnética durante 2 horas sob condições ambiente. Após o tempo de agitação estipulado, centrifugou-se a solução à 3900 rpm durante 30 minutos. Descartou-se o sobrenadante e lavou-se o precipitado com água destilada. O procedimento de lavagem e centrifugação foi repetido por três vezes. Transferiu-se o precipitado para um béquer de vidro e secou-se em estufa à 50°C por no mínimo 24 horas, antes do próximo procedimento (Picolo, 2018).

Funcionalização das nanopartículas

Para a funcionalização foi necessário adicionar em um béquer de teflon 2g de nanossílica (em pó), 20 ml de etanol P.A. e 10 ml de NH₄OH, essa solução foi levada ao equipamento ultrassom entre 5 min e 10 min. O perfluorooctiltrietoxissilano (POTS) foi adicionado à solução, na quantidade de 0,4g e essa solução final foi deixada sob agitação e aquecimento (50°C) durante 4 horas. Após esse período, foi adicionado mais 20ml de etanol P. A. a fim de solubilizar a pasta formada, para que a mesma pudesse ser levada para a centrífuga durante 10 minutos à uma rotação de 10.000 rpm. O mesmo procedimento de lavagem utilizado na síntese das nanopartículas foi repetido e o precipitado foi transferido para um béquer de vidro e seco em estufa à 50°C por no mínimo 24 horas, antes do próximo procedimento. (Meng Li, Yu Li, Fang Xue & Xinli Jing, 2019)

Formação da superfície

A mistura final que será aplicada nos substratos foi dividida em duas partes de síntese, parte A e parte B. A parte A consta em adicionar 0,5% em massa de nanossílica funcionalizada (em média 1,4 gramas), 7 gramas de solvente e 0,5 gramas de resina acrílica em um béquer, levar essa solução ao ultrassom durante 10 minutos. A parte B se comporta como uma constante, pois deve-se sempre adicionar a quantidade de 8,9 gramas de isociano à solução obtida na parte A, misturar toda essa solução final à mão, com ajuda de uma espátula. (Meng Li, Yu Li, Fang Xue & Xinli Jing, 2019)

A solução final (parte A + parte B) foi despejada no reservatório do aerógrafo e aplicada nos diferentes substratos, mantendo como constante 5 camadas de aplicação. Foram ensaiadas superfícies sem acréscimo de nanossílica na mistura da parte A+B, denominadas em branco, e com variação das proporções das partes A e B sendo 2:1 (duas partes de A e uma de B) e 1:1 (partes iguais de A e B).

Após aplicação, as superfícies foram deixadas em temperatura ambiente por pelo menos 48 horas antes de serem feitas as análises para assegurar a cura completa da camada polimérica.

Métodos de análise

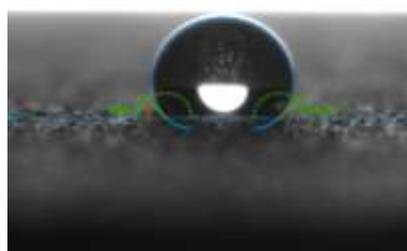
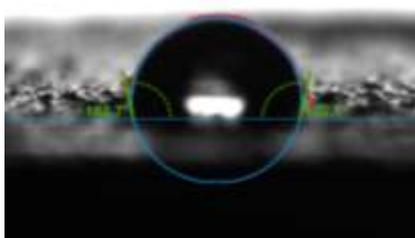
Foram escolhidos três substratos diferentes para aplicação da mistura final (aço carbono, aço inox e PMMA), e diferentes testes foram feitos em todas as superfícies, vale ressaltar que a superfície de aço carbono foi lixada à 600 mesh, para retirar qualquer tipo de oxidação, antes da aplicação e ensaios, superfície de aço inox foi polida e a superfície de PMMA não foi modificada mecanicamente.

Esses ensaios realizados foram: risco de lápis, deslocamento, brilho, espessura, ângulo de contato e resistência à água.

O ensaio de resistência à água seguiu a norma D870 e o ensaio de brilho seguiu a norma ABNT NBR 15438. O teste de espessura foi feito utilizando um medidor de espessura específico para materiais metálicos da Mitutoyo; o procedimento adotado foi de acordo com a norma ABNT NBR 10443:2008 do mesmo. O teste de hidrofobicidade foi feito através ângulo de contato utilizando o tensiômetro da Kruss onde, através de um volume constante pré-selecionado, é possível despejar uma gota de água e medir o ângulo de contato de ambos os lados e o ângulo médio da gota com a superfície desejada. O ensaio de risco de lápis seguiu a norma D3363, para todas as superfícies. O ensaio de aderência seguiu a norma ABNT 1103, também para todas as placas. Em um primeiro estágio foi feito um teste de aplicação de camada utilizando um extensor metálico de 5 microns e um aerógrafo modelo Thor-3, da marca Gatti.

Resultados e Discussão

Primeiramente foi analisado um diferente método de aplicação, utilizando um extensor de metal. Foi feita uma comparação entre a aplicação utilizando o extensor metálico de 5 microns e utilizando o aerógrafo, através dos resultados de ângulo de contato de uma gota de água com uma primeira superfície, a de aço carbono, utilizando o tensiômetro e de acordo com seus resultados, foi possível analisar que o melhor método de aplicação seria o aerógrafo. A partir desta comparação, nas outras placas foi mantido o método de aplicação com aerógrafo, com um padrão de cinco camadas de espessura. Como é possível observar na Figura 1 (a) e (b), o ângulo de contato obtido quando utilizado o dispersor como forma de aplicação foi de $102,7^\circ$ enquanto o ângulo de contato utilizando-se o aerógrafo foi de $136,3^\circ$.



(a)

(b)

Figura 1: Placa de aço carbono (a) aplicação por dispersor (b) aplicação por aerógrafo.

Com o método de aplicação já definido, foi necessário concluir o teste de espessura de camada, para que todas as outras comparações fossem feitas a partir de um padrão de camadas. A Tabela 1 mostra a média refinada das espessuras, com seus respectivos desvios padrão, apenas para as placas metálicas, já para a placa de PMMA não foi possível fazer essa medição uma vez que o equipamento realiza as medidas apenas sobre superfícies metálicas. O padrão utilizado na aplicação foi de 5 camadas, foram feitas 33 medidas de espessura no total, esse grande número de medidas foi feito pois a aplicação da camada foi realizada de forma manual, logo essa grande quantidade de medidas sugere um resultado mais próximo do real. Primeiramente foi calculada uma média total, com todos os valores medidos, para a média refinada de medidas, foram retirados os valores fora do padrão observado. Portanto é possível observar que as espessuras têm um comportamento não regular, de acordo com a Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Valores experimentais médios de espessura das placas de aço carbono e inox; na proporção 2:1, 1:1 e branco.

material	Espessuras (medidas em microns)					
	branco		1:1		2:1	
	Média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão
aço carbono	21,1	6,0	48	7,8	46	5,1
aço inox	20,1	3,1	37,4	2,8	33,9	2,9

Através dos ensaios de espessura é possível observar que a espessura da placa de aço carbono foi maior que a espessura dos outros substratos, essa observação será comparada com os outros ensaios posteriormente. Outra observação feita é que as espessuras, quando comparadas entre si possuem valores bem dispersos, com desvio padrão considerável, uma possível explicação para o fenômeno observado pode ser a aplicação das 5 camadas ter sido feita de forma manual, como já foi explicitado anteriormente.

Foram feitas diferentes proporções de quantidades de nanossílica e aplicada nas diferentes amostras. Como mencionado anteriormente, a formação da superfície consiste em duas partes, A e B, as análises apresentadas terão a proporção de 1:1 e de 2:1, da parte A com relação a parte B. Essas duas proporções foram mantidas em todas as placas, afim de se obter uma comparação completa. Na Tabela 2, é possível se observar a média e desvio padrão das medidas feitas com o tensiômetro, das proporções 2:1, 1:1 e branco em todas as superfícies estudadas, foram feitas também 20 medidas de cada proporção para consolidar o método.

Tabela 2 – Valores experimentais médios de ângulo médio de contato da água com placas de aço carbono, inox e PMMA; nas proporções 2:1, 1:1 e branco.

material	Ângulo de contato (medidas em grau)					
	branco		1:1		2:1	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão
	82,45	2,20	113,57	1,56	137,0	2,10

aço carbono						
aço inox	88,18	0,36	106,50	4,76	126,7	4,20
PMMA	80,41	0,35	100,61	2,47	107,8	1,51

É possível observar que a proporção 2:1 foi a que gerou melhores resultados, todos os ângulos de contato observados são de uma gota de água de volume igual a 15 micro litro. A Figura 1 mostra o ângulo de contato encontrado com a placa em branco de aço carbono, e as Figuras 2, de a até d, evidenciam que a superfície que gera esse maior ângulo é a de aço carbono, em comparação ao inox e PMMA, respectivamente. Todos utilizando a melhor proporção, no caso 2:1.

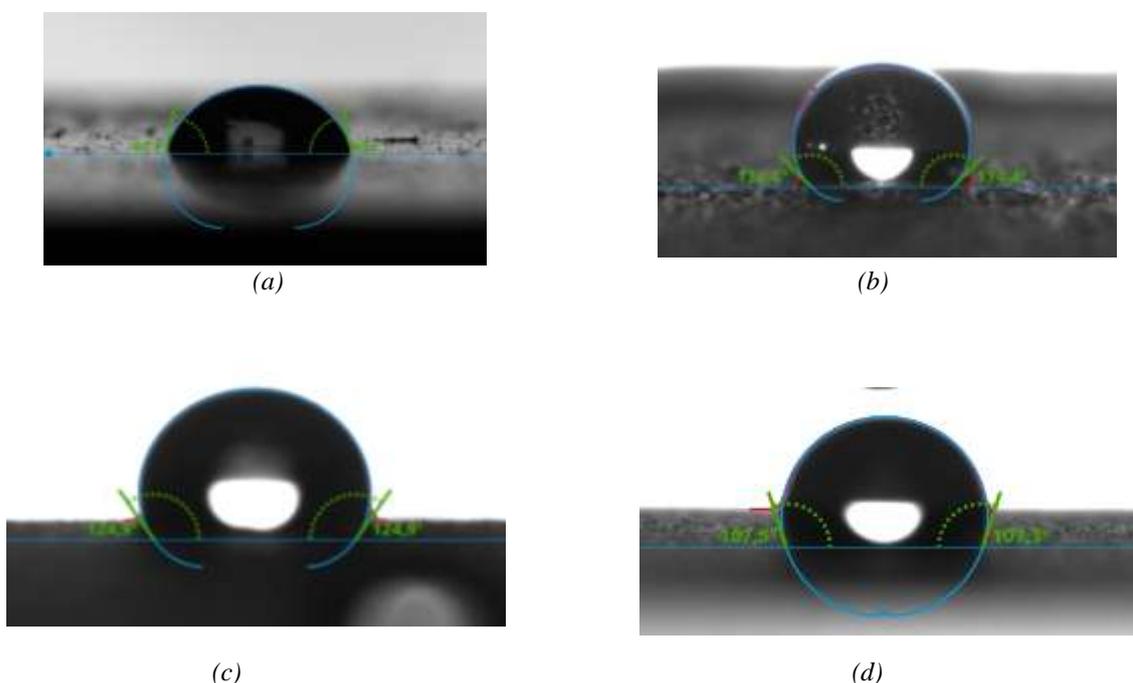


Figura 2: ângulo de contato da água com a superfície (a) de aço carbono na placa em branco(80,3°); (b) de aço carbono na proporção 2:1 (134,4°); (c) de aço inox na proporção 2:1 (124,9°); (d) de PMMA na proporção 2:1(107,3°).

O mesmo teste de comparação de ângulos de contato, das diferentes placas, também foi feito para cada placa em específico, comparando com uma aplicação em branco (sem nanossílica na mistura aplicada). Pode-se observar, que em todas as placas os ângulos de contato da mistura com nanossílica são maiores que nas placas em branco. Evidenciando a capacidade hidrofóbica da nanossílica funcionalizada misturada na resina.

Meng Li, Yu Li, Fang Xue & Xinli Jing (2019) desenvolveram um estudo sobre ângulo de contato de uma gota de água sobre uma camada de verniz variando a proporção de nanossílica aplicada, e os resultados foram semelhantes, ao aumentar a proporção de nanossílica é possível obter um maior ângulo de contato, no mesmo estudo também foi observado o melhor método de aplicação da camada, no caso o aerógrafo. No mesmo ensaio de hidrofobicidade foi possível observar que o substrato que apresentou maior ângulo de contato com a melhor proporção de nanossílica, 2:1, foi o aço carbono.

Outro ensaio feito em todos os substratos foi o de resistência à água, em todas as amostras e em todas as proporções foi constatado que em nenhuma apresentou defeitos ou bolhas após o ensaio, e não houve alteração do revestimento. Logo todos os substratos mostraram-se resistentes à água,

conforme o ensaio seguindo a norma D870, onde as placas de diferentes substratos sofreram imersão de metade do corpo de prova em água à 40°C durante 24 horas.

Foi feito também um ensaio de brilho, seguindo a norma ABNT NBR 15438, e na Tabela 3 são evidenciados os desvios e as médias das medidas de brilho feitas em todos os substratos. Foram efetuadas 4 medidas em cada caso, com um ângulo de 60° de inclinação.

Tabela 3 – Valores experimentais médios e desvios padrão de brilho das placas de aço carbono, inox e PMMA; na proporção 2:1, 1:1 e branco.

material	Brilho (medidas em ub)					
	branco		1:1		2:1	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão
aço carbono	80,2	6,2	3,1	0,2	8,8	0,4
aço inox	314,7	7,6	21,8	1,0	12,6	0,8
PMMA	124,1	2,4	16,9	1,2	12,5	2,4

Observou-se que devido a placa de aço carbono ter sido lixada à 600 mesh antes da aplicação de nanossílica, seu brilho é reduzido em comparação com os outros substratos, mesmo na amostra em branco, a amostra de inox foi polida antes da aplicação também, o que pode explicar a alta medida de brilho na placa de inox em branco. Com as medidas da amostra em branco de todos os substratos e as medidas com aplicação de nanossílica, é possível observar que a adição de nanossílica causa o fosqueamento do verniz, portanto os resultados confirmam o obtido na literatura, que em teoria, a rugosidade específica da camada de nanossílica atua como antagonista ao brilho. (Tian, Guo, 2017) e que maiores proporções de sílica na matriz diminuem a transparência do substrato (Lakshmi, Bera, Anandan, Basu, 2014).

Outro teste feito para os diferentes substratos foi o de aderência, onde foi observado o efeito do deslocamento e a possível força de ancoragem da camada com o substrato. Este teste seguiu a norma ABNT 1103. É especificado um código para cada resultado obtido, no caso das placas de aço carbono, aço inox e PMMA, os resultados apresentaram uma convergência, sendo obtidos apenas os códigos Y3 e Y4, e que respectivamente, significam que há destacamento acima de 4 mm até 6 mm em um ou ambos os lados as intersecções, e que há destacamento acima de 6mm em um ou ambos os lados da intersecção. As Figuras 3, 4 e 5 ilustram o ensaio feito para cada substrato e cada proporção.

Tian, Guo (2017), afirma que em teoria, a rugosidade específica da camada de nanossílica atua como antagonista ao brilho e que maiores proporções de sílica na matriz diminuem a transparência do substrato.

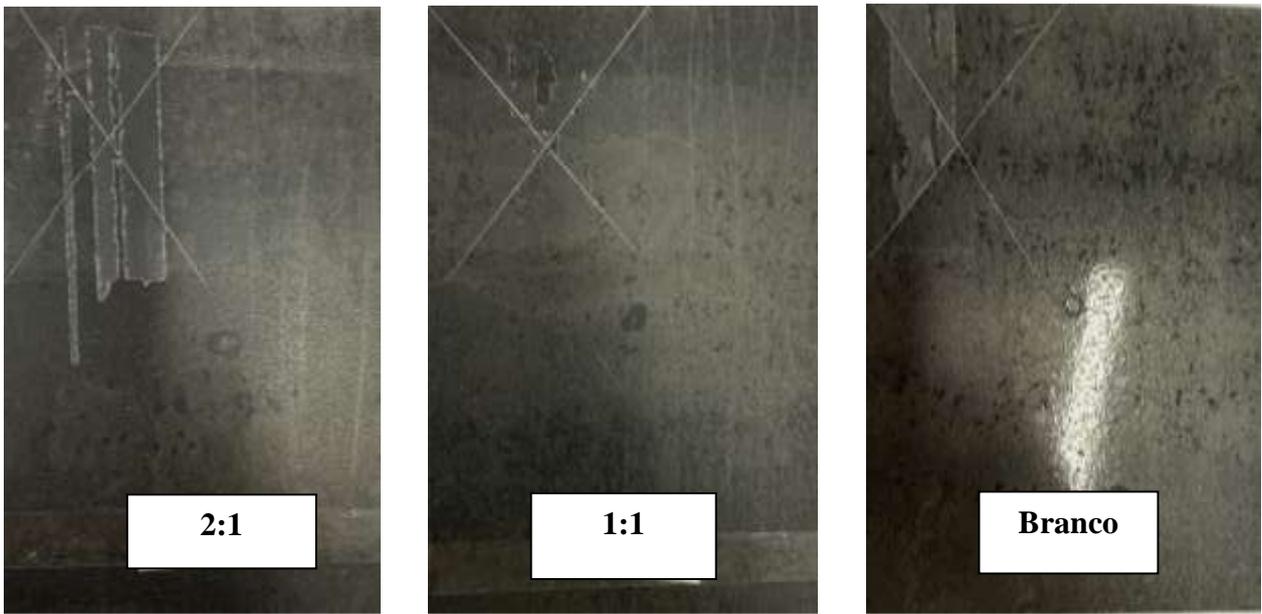


Figura 7: ensaio de aderência na placa de aço carbono.



Figura 8: ensaio de aderência na placa de aço inox.

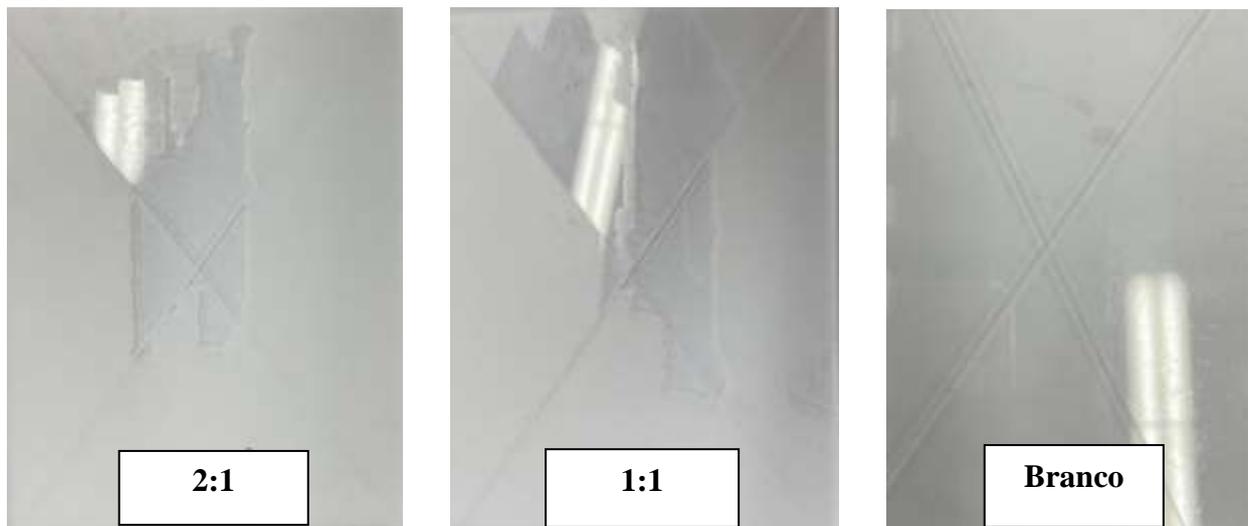


Figura 9: ensaio de aderência na placa de PMMA.

Tabela 4 – Valores do ensaio de aderência das placas de aço carbono, inox e PMMA; na proporção 2:1, 1:1 e branco.

material	branco	1:1	2:1
aço carbono	Y4	Y3	Y3
aço inox	YA	Y4	Y2
PMMA	Y4	Y4	Y4

Através da Tabela 4 é possível observar que o acréscimo de nanossílica tem certa tendência a auxiliar na ancoragem do verniz com o substrato, diminuindo o deslocamento, aumentando a aderência. O mesmo foi observado no estudo de Kambale e colaboradores (2017), em que é observado que a aplicação de camadas sem nanossílica mostra absoluta ausência de aderência ao substrato.

O ensaio de risco de lápis foi feito segundo a norma D3363.38659, e foram observados diferentes resultados para cada substrato conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Valores experimentais médios e desvios padrão de risco de lápis das placas de aço carbono, inox e PMMA; na proporção 2:1, 1:1 e branco.

Material	Proporção	Resultado
aço carbono	branco	rompe no grafite 6H
	1:1	rompe no grafite 6H
	2:1	rompe no grafite 6H
aço inox	branco	rompe no grafite 6H
	1:1	não rompe no grafite 6H
	2:1	não rompe no grafite 6H
PMMA	branco	rompe no grafite 6H
	1:1	não rompe no grafite 6H
	2:1	não rompe no grafite 6H

Portanto, com os resultados do teste de risco de lápis observou-se que com o aumento da proporção da sílica, aumenta a dureza e melhora a resistência ao risco, os resultados confirmam dados obtidos na literatura (Meng Li, Yu Li, Fang Xue & Xinli Jing, 2019). Com este ensaio finalizado, comparado com os resultados de espessura, é possível observar que quanto maior a camada mais resistente ao risco tende a ser o substrato.

Meng Li, Yu Li, Fang Xue & Xinli Jing (2019) desenvolveram um estudo sobre ângulo de contato de uma gota de água sobre uma camada de verniz variando a proporção de nanossílica aplicada, e os resultados foram semelhantes, ao aumentar a proporção de nanossílica é possível obter um maior ângulo de contato, no mesmo estudo também foi observado o melhor método de aplicação da camada, no caso o aerógrafo. No mesmo ensaio de hidrofobicidade foi possível observar que o substrato que apresentou maior ângulo de contato com a melhor proporção de nanossílica, 2:1, foi o aço carbono.

O estudo de Kambale, Pawar, Xing, et al (2017) observa-se que a aplicação de camadas sem nanossílica mostra absoluta ausência de aderência ao substrato, semelhante ao resultado alcançado, onde o acréscimo de nanossílica mostra tendência a auxiliar na ancoragem do verniz com o substrato, diminuindo o deslocamento e aumentando a aderência principalmente nas placas de aço carbono e aço inox.

Conclusões

A partir dos resultados dos ensaios feitos em todos os substratos é possível concluir que o aumento da proporção da sílica, aumenta a dureza e melhora a resistência ao risco, os resultados confirmam dados obtidos na literatura.

É possível concluir também que a presença de nanossílica na camada causa o fosqueamento do verniz.

Todas as camadas analisadas mostraram-se resistentes à água. Para a espessura, foram atingidos resultados com significativo desvio padrão, provocado provavelmente pelo método manual de aplicação de 5 camadas, porém destacasse que quanto maior a camada, maior o ângulo de contato e maior a resistência ao risco.

Referências Bibliográficas

- Greasley, S. L.; Page, S. J.; Sirovica, S.; et al.. Controlling particle size in the Stöber process and incorporation of calcium. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016; 469:213-223.
- Hashemzadeh, M. M.; Tehrani, A. F. Abrasion resistance of acrylic polyurethane coatings reinforced by nano-silica. *Progress in Organic Coatings*.2018; 125:507-515.
- Jalili, M. M.; Moradian, S. Deterministic performance parameters for an automotive polyurethane clearcoat loaded with hydrophilic or hydrophobic nano-silica. *Progress in Organic Coatings*.2009; 66(4): 359-366.
- Justino, M. A. Desenvolvimento de superhidrofobicidade permanente em tecido têxtil. *Trabalho de conclusão de curso Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, 2016*.
- Lakshmi, R.V.; Bera, P.; Anandan, C.; Basu, B. J.Effect of the size of silica nanoparticles on wettability and surface chemistry of sol-gel superhydrophobic and oleophobic nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*. 2014; 320: 780-786.
- Meng, L.; Yu L.; Fang X.; Xinli J. A robust and versatile superhydrophobic coating: Wear-resistance study upon sandpaper abrasion. *Applied Surface Science*. 2019; 480: 738–748.
- Nanen F, Galan J Jr, Oliveira JF, Cabreira RD, Silva Filho FC, Souza AB, Deus G. Surface properties of dental polymers: measurements of contact angles, roughness and fluoride release. *Materials Research*. 2008; 11: 239-243.
- Pawar, P.G.; Xing, R; Kambalec, R.C.; Kumar, A.M; Liua, S; Lathee, S.S. (2017). Polystyrene assisted superhydrophobic silica coatings with surface protection and self-cleaning approach. *Progress in Organic Coatings*. 2017; 105: 235-244.
- Picolo, N.; Lebrão, S. M. Análise do ângulo de contato de materiais superhidrofóbicos. 10º Seminário Mauá de Iniciação Científica. São Caetano do Sul, 2019.
- Silicone Rubber/Nanoparticle Composite: A Super Durable, Robust Superhydrophobic Fabric Coating. *Advanced materials*. 2012; 24(18):2409-12.
- Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micro size range. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968; 26:62–69.

Tahmassebi, N.; Moradian, S.; Ramezanzadeh, B.; Khosravi, A.; Behdad, S. Effect of additions of hydrophobic nano silica on viscoelastic properties and scratch resistance of an acrylic melamine automotive clearcoat. *Tribo Intern.* 2010; 269:21-25.

Tian, P.; Guo, Z. (2017). Bioinspired silica-based superhydrophobic materials. *Applied Surface Science.* 2017; 426:1-18.

Zhou H., Wang H., Niu H., Gestos A., Wang X., Lin T., Fluoroalkyl silane modified silicone rubber/nanoparticle composite: a super durable, robust superhydrophobic fabric coating. *Advanced Materials.* 2012; 24(18): 2409–2412.