

超疏水型生态修复材料的制备及性能影响规律

张 雄¹, 黄文兵¹, 张 恒²

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 中交港湾(上海)科技有限公司, 上海 200030)

摘要: 为提高砂质土壤保水蓄水能力, 制备出一种性能优异的超疏水型生态修复材料, 以砂质土壤为芯料, 通过调整覆膜材料的种类、掺量和芯料级配, 并在芯料表面构建纳米粗糙结构, 探究该材料防渗性和透气性的影响规律。结果表明: 在选取覆膜材料时, 疏水树脂的表面能应小于 $30\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$; 为提升该材料的防渗性能, 芯料级配分布的相对标准偏差 α 应大于 0.35; 在材料具备低表面能的前提下, 加入纳米级材料增大粗糙度, 可显著提高超疏水型生态修复材料的防渗性能。用掺量为 1% 的氟硅树脂对大漠砂覆膜后, 加入掺量为 0.3% 的纳米 SiO_2 在表面构建粗糙结构, 所制得的超疏水型生态修复材料耐静水高度可达 48cm。

关键词: 超疏水材料; 生态修复; 透气性; 表面结构

中图分类号: TU577

文献标志码: A

Preparation and Properties of Superhydrophobic Materials for Ecological Restoration

ZHANG Xiong¹, HUANG Wenbing¹, ZHANG Heng²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. China Communications Harbor (Shanghai) Technology Co. Ltd., Shanghai 200030, China)

Abstract: In order to improve the water-holding capacity of sandy soil, and produce the super-hydrophobic material for ecological restoration, this paper discusses the influence of raw materials, in which sandy soil is chosen as the core material, on impermeability and air permeability by adjusting the types and content of film covering material, changing the gradation of the core material and constructing nano rough structure on the surface of the core material. The results show that when selecting the film covering material, the surface energy should be less than $30\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. To improve the impermeability of the material, the standard deviation α of

the core material distribution should be greater than 0.35. In the case of material with low surface energy, adding nano material to increase the roughness is the key to further improve the impermeability of the super-hydrophobic material for ecological restoration. After filming the desert sand with 1% fluorosilicone resin and adding 0.3% nano-silica to construct nano rough structure, the super-hydrophobic material for ecological restoration obtained can withstand hydrostatic pressure up to 48cm.

Key words: super-hydrophobic materials; ecological restoration; air permeability; surface structure

荒漠化给我国土地资源的可持续利用带来了严峻挑战, 严重制约了相关地区乃至全国人口、资源和环境的协调发展。目前主流的生态修复手段是植物固沙, 即在沙土上栽种植物, 来减缓荒漠化的进程^[1-2]。但由于砂质土壤颗粒松散、保水能力差, 导致植物的成活率较低, 荒漠化综合防治的任务依旧艰巨。

为提高砂质土壤的保水蓄水能力, 有学者提出制备一种用于沙土改良的新材料, 进而解决生态修复的难题。易志坚^[3]制备的土壤“粘合剂”可以赋予砂生态一力学属性, 使其具有较强的存储水分、养分的能力。渠永平^[4]利用十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 对黏土进行改性, CTAC 将松散的黏土颗粒团聚形成固结层, 利用其分子的憎水端将黏土间隙变为憎水性, 增大了水分运移阻力, 因此改性黏土的固沙防渗性能较好。但这两种材料的透气性能暂未进行深入研究, 若生态修复材料透气性不佳, 会阻断植物根部的呼吸通道, 影响植物的正常生长。

防渗透气砂作为近年发展起来的治理沙漠的生态修复材料, 其基于低表面能和超疏水的原理, 兼具防渗和透气功能, 受到了学者的广泛关注。防渗透

收稿日期: 2020-11-09

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0700800)

第一作者: 张雄(1956—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为建筑功能材料及生态环境材料。

E-mail: zhangxiong@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

气砂由于疏水膜的存在,降低了表面能,在颗粒之间形成水分子不能透过但气体可以透过的空隙,从而使得该疏水颗粒在防渗漏的同时满足了透气性要求。超疏水材料的理论模型较多,其中 Wenzel 模型认为水滴与固体材料接触时,会渗入材料表面凹槽中,增大了接触面积,使得水滴需更高的能量才能完全浸润固体表面,进而强化了材料的防渗性能^[5-6]。因此,我们可用疏水树脂对芯料覆膜,再掺加纳米级材料改变表面结构以提升防渗性能,制备出超疏水型的生态修复材料。

秦升益等^[7]利用疏水性环氧树脂对砂芯料表面覆膜,掺加膨润土制备得到防渗透气砂,并衍生出便于施工的防渗透气毯。其耐静水高度可达48cm,防渗效果优异。陈延军等^[8]研究了防渗透气砂对典型荒漠植物胡杨和密胡杨生长的影响,防渗透气砂显著提高了表层土壤含水率,且节水效益显著,可见防渗透气砂具有广阔的应用前景。但这种生态修复材料的开发仍处于起步阶段,原材料的相关参数及性能特征对综合性能的影响规律尚不明确。

基于此,本文对该类同时具备防渗和透气性能的材料进行研究,通过研究原材料的相关性能参数对该材料的性能影响规律,制备出一种超疏水型生态修复材料,全面提升该材料的综合性能,为生态修复工程提供重要的材料支撑。

1 试验材料与方法

1.1 原材料

芯料:大漠砂,粒径范围0.1~0.6mm,来自内蒙古特新高矿产品有限公司。胶结材料:氟碳树脂、氟硅树脂、氟改性环氧树脂,固含量 $\geq 50\%$,来自上海氟康化工有限公司;有机硅树脂、甲基硅树脂,固含量 $\geq 60\%$,来自上海爱世博有机硅材料有限公司。固化剂:异氰酸酯、二乙烯三胺,来自上海氟康化工有限公司。纳米级材料:沉积型纳米 SiO_2 、气相型纳米 SiO_2 、气凝胶型纳米 SiO_2 ,来自广州亿峰化工科技有限公司。

1.2 生态修复材料制备方法

仅掺加胶结材料时:将大漠砂在70~100℃条件下预热,烘干水分后,静置,待其冷却至25℃后,倒入搅拌锅中,加入适量的树脂及对应种类的固化剂搅拌均匀,即制得纯覆膜型生态修复材料。

掺加胶结材料并构建粗糙结构时:待树脂及固化剂掺加结束后,在形成的疏水膜未固化前,加入纳

米级材料搅拌均匀,即制得超疏水型生态修复材料。

1.3 生态修复材料性能测试方法

接触角测试参照《GB/T 30693-2014 塑料薄膜与水接触角的测量》测试标准,采用KRUSS-DSA25S标准型接触角测试仪,接触角测试精确至 0.1° 。将生态修复材料置于边长2cm的正方体开口容器中,表面压平,然后置于测试台,测得水滴在生态修复材料表面的接触角。

耐静水高度测试采用自制渗透压测试仪,测试精确至0.1cm。将生态修复材料铺设于规定装置内部,形成2cm的试验层。在装置内部添加一定高度的水并保持一定时间,逐级增加水量直至样品出现漏水现象,记录其能承受的最大高度的水,即该样品的耐静水高度。

透气性测试参照《GB/T 2684-2009 铸造用砂及混合料试验方法》测试标准,采用STZ-直读式透气性测定仪,测试精确至 $1 \text{ cm}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{min})^{-1}$ 。将生态修复材料铺设于装置内部,形成固定形状的试样,通过测定一定体积空气在恒定气压下通过试样所需要的时间,即可得出透气性指数。

2 试验结果及分析

2.1 覆膜材料对生态修复材料性能的影响

对芯料覆膜,是将疏水树脂与固化剂拌合均匀后,利用搅拌等方式包覆于芯料表面,固化作用使得疏水膜牢牢黏附于砂芯料表面,进而降低生态修复材料的表面能。表面能的大小是影响材料疏水性的关键因素^[9-10]。当液体与固体接触时,分子之间会相互作用而达到平衡状态。当固体材料的表面能高于水的表面能时,水滴内部的相互作用力低于液固界面间的相互作用力,水滴倾向于在材料表面润湿,此时材料表面为亲水表面,反之形成疏水表面^[11]。固体表面自由能越低,越难被润湿。基于此,本节选用表面能明显低于水的几种树脂,对芯料进行覆膜,构建疏水表面。

2.1.1 覆膜材料对疏水性和防渗性的影响

图1为树脂种类及掺量对生态修复材料疏水性和防渗性的影响。

由图1可知,不同树脂覆膜后砂芯料的疏水性和防渗性有显著差异。经氟硅树脂覆膜后的砂芯料的接触角值最大,疏水环氧树脂最小。含氟树脂的表面能一般低于 $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,这是因为氟原子电负性大,相邻氟原子之间有较强的斥力,对树脂分子中的

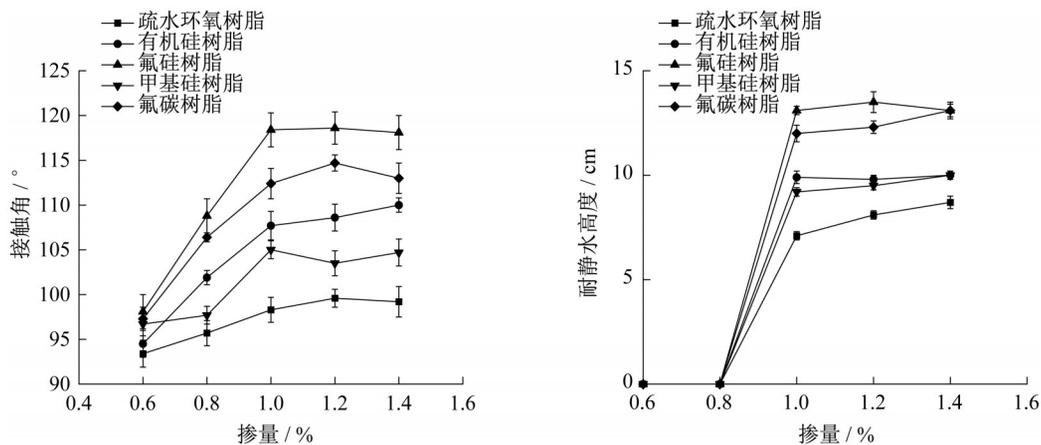


图1 树脂种类及掺量对疏水性、防渗性的影响

Fig.1 Effect of resin type and content on hydrophobicity and impermeability

碳链形成了屏蔽作用^[12]。当水滴与含氟树脂形成的膜层接触时,水分子间的内聚力远高于水分子与氟原子间的作用力,因而水滴在含氟树脂表面趋向于收缩成球形,形成较大的接触角,因此用含氟树脂对芯料覆膜可显著提升疏水性能^[13-14]。

疏水性是影响材料耐静水能力的重要因素。Vogler^[15]发现,当接触角大于 65° 时水分子与固体表面存在斥力,因此可在一定程度上抵御逐级加水引起的渗透压增大。用氟硅树脂覆膜可显著降低砂芯料的表面能,接触角接近 120° ,疏水效果较好,进而单位面积的材料表面的斥力可与更大的水压达到平衡,阻止水分从颗粒空隙中渗漏,提升了砂芯料表面的防渗性,在宏观上即表现为耐静水高度的提升。

随着树脂掺量的增加,水滴在砂芯料表面的接触角值增大,但当树脂掺量超过 1.0% 时,接触角趋于稳定。这说明,当树脂掺量小于 0.8% 时,不足以在砂芯料表面覆膜完全,仍有亲水表面外露,接触角值较低;且易形成渗水通道,故砂芯料的耐静水高度为 0 。当树脂掺量大于 1.0% 时,砂表面被完全包裹,此时生态修复材料的性能完全取决于外层覆膜材料的疏水性。而覆膜材料的表面能是材料的固有属性,不会因掺量的变化而改变,因此接触角值和耐静水高度均趋于稳定。

2.1.2 覆膜材料对生态修复材料透气性的影响

树脂种类及掺量对生态修复材料透气性的影响如图2所示。

生态修复材料的透气性随树脂种类及掺量变化较小,透气性指数均在 $72\sim 78\text{ cm}^2\cdot(\text{Pa}\cdot\text{min})^{-1}$ 之间。因为透气性主要取决于芯料间堆积形成的空隙率,

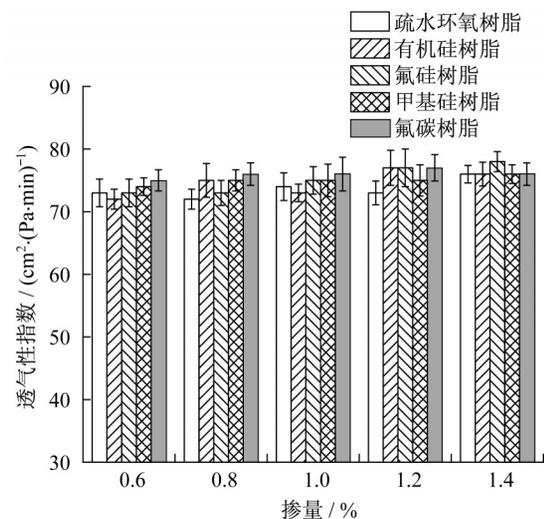


图2 树脂种类及掺量对透气性的影响

Fig.2 Effect of resin type and content on air permeability

而不同砂芯料间的空隙率取决于其本身的颗粒的级配、大小等^[16]。在本文的掺量条件下,覆膜材料种类及掺量对其透气性基本没有影响。

2.2 芯料级配对生态修复材料性能的影响

芯料的颗粒群特征参数,会对生态修复材料的空隙率产生较大影响,进而影响生态修复材料的防渗和透气性能^[17]。基于此,本节从芯料的级配着手,用筛分法将大漠砂筛分为6个粒径范围,并进行复配,研究芯料的级配对生态修复材料性能的影响。经筛分复配得到5种芯料的粒径分布如表1所示。

通过引入概率密度分布函数,可得5种芯料的相对标准偏差如表2所示。

表 1 筛分复配后 5 种芯料的粒径分布

Tab.1 Particle size distribution of 5 core materials after screening

粒径/mm	<0.1	0.1~0.2	0.2~0.3	0.3~0.4	0.4~0.5	0.5~0.6
S1	0	0	0	100%	0	0
S2	0	0	15%	70%	15%	0
S3	0	10%	15%	60%	15%	0
S4	0	10%	15%	50%	15%	10%
S5	5%	10%	20%	40%	20%	5%

表 2 筛分复配后 5 种芯料的相对标准偏差

Tab.2 Relative standard deviation of 5 core materials after screening

芯料编号	S1	S2	S3	S4	S5
相对标准偏差 α	0.04	0.09	0.17	0.23	0.35

2.2.1 芯料级配对疏水性和防渗性的影响

定量分析芯料级配对生态修复材料疏水性、防渗性的影响如图 3 所示。

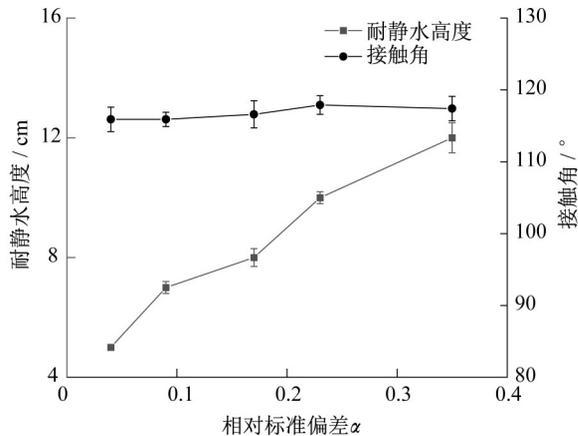


图 3 芯料级配对疏水性、防渗性的影响

Fig.3 Effect of grading on hydrophobicity and impermeability

当砂芯料的级配分布逐渐变宽时,生态修复材料的接触角变化不大,耐静水高度增加。这是因为芯料间堆积形成的空隙率降低,其堆积形成的表面更趋近于一个平面,因而水滴在砂表面形成的接触角略微增大。但总体来说,接触角值变化不大,介于 115.7°~117.2°之间。芯料间的空隙率与生态修复材料的防渗效果呈负相关,即空隙率越大,生态修复材料的防渗效果越差^[18]。芯料级配分布变宽导致生态修复材料的空隙率降低,因此防渗性有一定提升。

2.2.2 芯料级配对透气性的影响

芯料级配对生态修复材料透气性的影响如图 4 所示。

当砂芯料的级配分布变宽时,生态修复材料的透气性逐渐降低。在土壤中可根据粒径大小将土壤

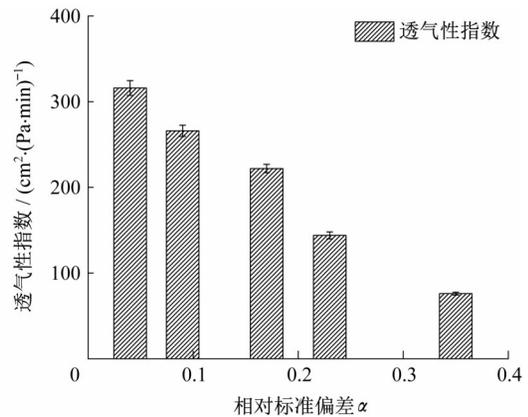


图 4 芯料级配对透气性的影响

Fig.4 Effect of grading on air permeability

颗粒分为粉粒、砂粒、黏粒,又可根据三种颗粒的含量将土壤质地分为壤土、砂质土壤、黏土等。土壤颗粒粒径越大,空隙率越大,进而透气性越好^[19]。在常规种植用的壤土中团粒结构紧密,因此农业上需频繁松土来维持透气性。用 STZ-直读式透气性测定仪测得种植用壤土的透气性指数为 5 cm²·(Pa·min)⁻¹,而对于我们制备的生态修复材料来说,即便是级配分布最宽的 S5,透气性指数也可达 70 cm²·(Pa·min)⁻¹,远远高于种植用壤土的透气性指数,完全可以满足植物根部的透气性需求。

2.3 表面粗糙结构对生态修复材料性能的影响

利用疏水树脂在砂芯料表面覆膜,可显著改变砂芯料的表面特性,由亲水状态变为疏水状态,但仍达不到超疏水的性能要求。超疏水理论认为:低表面能和粗糙结构是实现材料表面超疏水的基本条件^[20]。在材料已具备低表面能的基础上,可通过增加材料的粗糙度进一步提升材料疏水能力。

为进一步提高生态修复材料的疏水能力,在选取掺量为 1% 的氟硅树脂将砂芯料覆膜,降低材料表面能的基础上,掺加了 3 种纳米材料—沉积型纳米 SiO₂、气相型纳米 SiO₂ 和气凝胶型纳米 SiO₂,以探究纳米级粗糙结构对生态修复材料性能的影响。

2.3.1 表面粗糙结构对微观形貌的影响

对构建粗糙结构后的生态修复材料进行接触角

观察和微观形貌表征,结果如图5、6所示。

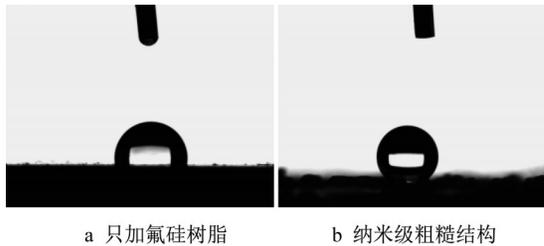
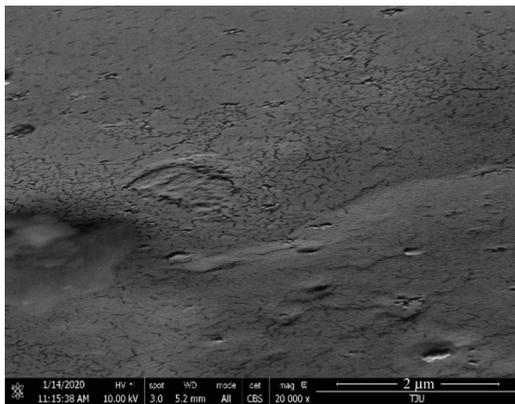
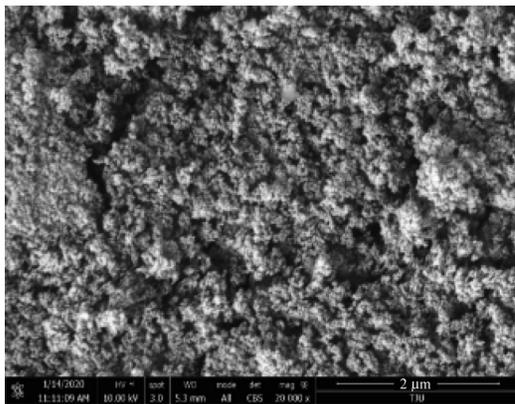


图5 不同粗糙结构的生态修复材料接触角

Fig.5 Contact angle of ecological restoration materials with different rough structures



a 只加氟硅树脂



b 纳米级粗糙结构

图6 不同粗糙结构的生态修复材料微观形貌

Fig.6 Micromorphology of ecological restoration materials with different rough structures

从图6的生态修复材料的微观形貌分析可知,通过在疏水膜表面添加纳米级材料,使得表面结构更加致密,凹凸程度更大,即此时生态修复材料表面的粗糙程度增大。此时,液滴需要更高的能量浸润生态修复材料,因而在宏观上表面为水滴在其表面的接触角值增加。

对于非理想状态下的液固界面,可用Wenzel模型从理论上分析粗糙结构对接触角带来的影响。如

图7所示,Wenzel认为,水滴位于粗糙固体表面上时,会填满粗糙结构带来的凹槽。当体系处于热力学平衡状态时,粗糙表面的接触角和表面粗糙因子 r 呈正相关,即

$$\cos\theta_w = r\cos\theta \quad (1)$$

式中: θ_w 为非理想状态下粗糙表面的接触角, θ 为理想状态下的本征接触角, r 通常大于1。

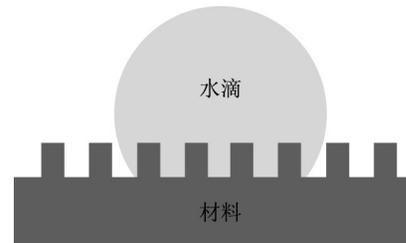


图7 非理想状态下液固界面的Wenzel模型

Fig.7 Wenzel model of liquid solid interface in non-ideal state

由Wenzel方程可知,若材料本征接触角小于 90° ,粗糙度增大会引起 θ_w 减小,即材料亲水性增强;若材料本征接触角大于 90° ,粗糙度增大会引起 θ_w 增大,即材料疏水性提高^[21]。因此,在生态修复材料表面添加纳米级材料,表面粗糙度会增加使得材料表面更疏水,并达到超疏水的效果。

2.3.2 表面粗糙结构对疏水性和防渗性的影响

纳米级材料掺量对生态修复材料疏水性和防渗性的影响如图8所示。

生态修复材料接触角和耐静水高度随纳米级材料掺量的增加而增大,当掺量超过0.3%时,水滴在砂芯料表面的接触角可高于 150° ,达到超疏水效果。这是因为纳米级材料的加入使得疏水膜表面的凹凸结构更致密,粗糙度增大使得疏水表面更疏水。同时纳米级材料的掺加,对生态修复材料的空隙率影响较小,而超疏水材料可抵御更大的渗透压,增大水分运移阻力,使生态修复材料的防渗性显著提高。

2.3.3 表面粗糙结构对透气性的影响

纳米级材料掺量对生态修复材料透气性的影响如图9所示。

纳米级材料的掺加,对生态修复材料的透气性影响较小。这是因为在毫米尺度的砂芯料表层掺加纳米级材料,对材料的粒径和级配几乎不会造成影响,进而对空隙率几乎不产生影响,而生态修复材料的透气性和空隙率息息相关,因此,在空隙率几乎不变的前提下,生态修复材料透气性几乎不变。

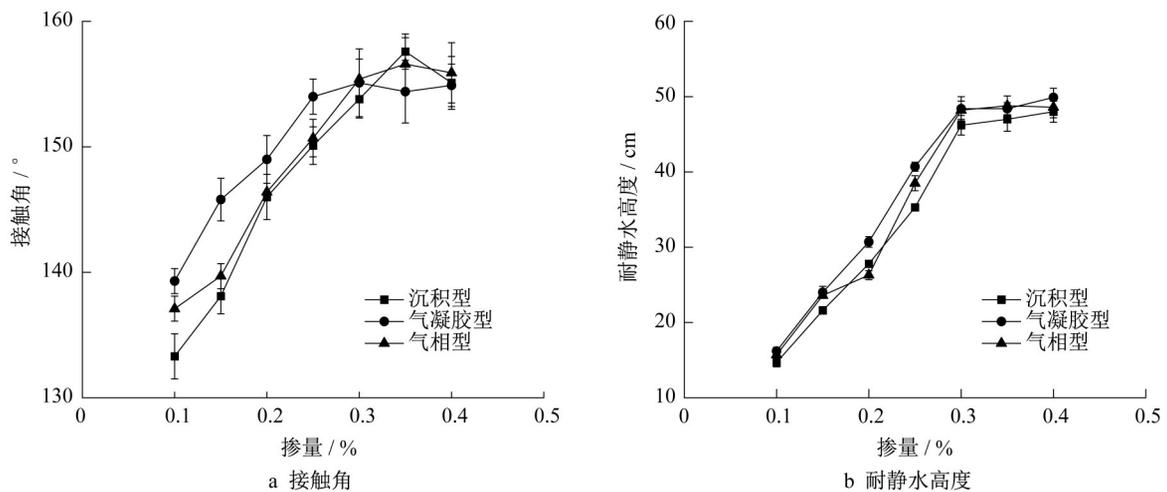


图8 纳米级材料掺量对疏水性和防渗性的影响

Fig.8 Effect of nano material content on hydrophobicity and impermeability

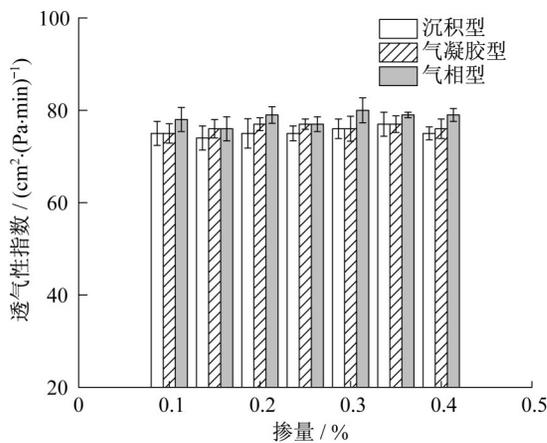


图9 纳米级材料掺量对透气性的影响

Fig.9 Effect of nano material content on air permeability

3 结论

(1)覆膜材料的表面能是影响超疏水型生态修复材料疏水性的关键因素,利用氟硅树脂及氟碳树脂对芯料覆膜,可显著改善芯料的表面特性,为保证生态修复材料的疏水性,在选取覆膜材料时,疏水树脂的表面能应小于 $30\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$;

(2)芯料的级配显著影响超疏水型生态修复的防渗性能,其中,宽级配分布的生态修复材料具有较小的空隙率,能够显著提升防渗性能,在进行芯料选取时,芯料级配分布的相对标准偏差 α 应大于0.35。

(3)在材料具备低表面能的前提下,在疏水底膜表面构建粗糙结构,是进一步提升生态修复材料疏水性的关键;纳米级材料的加入,使得生态修复材料

表面的粗糙程度增大,显著提高了材料的防渗性能。用掺量为1%的氟硅树脂对大漠砂覆膜后,加入掺量为0.3%的纳米 SiO_2 在表面构建粗糙结构,所得的超疏水型生态修复材料耐静水高度可达48cm。

作者贡献说明:

张雄:提出研究选题,设计研究方案,设计论文框架,提供技术和材料支持,审核论文;

黄文兵:实施研究过程,调研整理文献,撰写论文;

张恒:指导实验和论文撰写,指导数据分析,修订论文。

参考文献:

[1] 韩洋. 荒漠(沙)化土地治理现状及对策研究[J]. 山西农经, 2019(23):82.
HAN Yang. Study on the present situation and countermeasures of desertification land control [J]. Shanxi Agricultural Economy, 2019(23):82.

[2] 王涛,陈广庭,赵哈林,等. 中国北方沙漠化过程及其防治研究的新进展[J]. 中国沙漠, 2006, 26(4):507.
WANG Tao, CHEN Guangting, ZHAO Halin, et al. Research progress on aeolian desertification process and controlling in north of China [J]. Journal of Desert Research, 2006, 26(4):507.

[3] 易志坚. 沙漠“土壤化”生态恢复理论与实践[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2016, 35(S1):27.
YI Zhijian. Theory and practice of desert “Soilization” for ecological restoration [J]. Journal of Chongqing Jiaotong University(Natural Science), 2016, 35(S1):27.

[4] 渠永平, 张增志. 十六烷基三甲基氯化铵改性黏土固沙保水性能[J]. 农业工程学报, 2020, 36(13):109.
QU Yongping, ZHANG Zengzhi. Sand fixation and water retention properties of cetyltrimethylammonium chloride

- modified clay [J]. Transaction of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(13):109.
- [5] KARAPANAGIOTIS I, MANOUDIS P N, SAVVA A, *et al.* Superhydrophobic polymer-particle composite films produced using various particle sizes [J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(7): 870.
- [6] MENINI R, FARZANEH M. Production of superhydrophobic polymer fibers with embedded particles using the electrospinning technique [J]. Polymer International, 2008, 57(1): 77.
- [7] 秦升益, 马志坤, 胡文星. 一种透气防渗毯及其生产工艺: CN 109653159A [P]. 2019.
- QIN Shengyi, MA Zhikun, HU Wenxing. A kind of permeable impervious blanket and its production process: CN 109653159A [P]. 2019.
- [8] 陈延军, 雷建生, 任增茂, 等. 改性荒漠沙在甘肃河西荒漠区绿化造林工程中的应用研究 [J]. 节水灌溉, 2020(5):62.
- CHEN Yanjun, LEI Jiansheng, REN Zengmao, *et al.* Application of modified desert sand in afforestation project in Hexi Desert Area of Gansu Province [J]. Journal of Water Saving Irrigation, 2020(5):62.
- [9] DAI G Z, SHENG Y M, LI S J, *et al.* Experiment analysis on the groutability of PBFC impervious material of waste landfill [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(2):561.
- [10] 曹明莉, 王安成, 王立久. DIP技术在单粒径骨料粒形参数与其架构型式相关性研究中的应用 [J]. 建材技术与应用, 2007(2):1.
- CAO M L, WANG A C, WANG L J. Application of DIP method in research on the relativity between the single-particle-sized coarse aggregate shaping parameter and its framework form [J]. Research & Application of Building Materials, 2007(2):1.
- [11] 屈孟男, 侯琳刚, 何金梅, 等. 功能化超疏水材料的研究与发展 [J]. 化学进展, 2016, 28(12):1774.
- QU Mengnan, HOU Lingang, HE Jinmei, *et al.* Research and development of functional superhydrophobic materials [J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(12):1774.
- [12] 张永明, 李虹, 张恒. 含氟功能材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- ZHANG Yongming, LI Hong, ZHANG Heng. Fluorine containing functional materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [13] MING W, WU D, VAN BENTHEM R, *et al.* Superhydrophobic films from raspberry-like particles [J]. Nano Letters, 2005, 5(11): 2298.
- [14] CAO L, JONES A K, SIKKA V K, *et al.* Anti-icing superhydrophobic coatings [J]. Langmuir, 2009, 25(21): 12444.
- [15] VOGLER E A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 74: 69.
- [16] 李雨函, 任增茂, 胡永权, 等. 新型防渗透气砂防渗透气性能的研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2017(5):138.
- LI Yuhan, REN Zengmao, HU Yongquan, *et al.* Research on the properties of the new type of impermeable breathable sand [J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2017(5):138.
- [17] 王寿根. 磷磺水电站大坝碎石土防渗料工程特性及土料设计 [J]. 中国工程科学, 2004(7):88.
- WANG Shougen. The engineering characteristics and design of the crushed stones and earth as impervious material for the dam in Qiaoqi Hydropower Station [J]. China Engineering Science, 2004(7):88.
- [18] 李小泉, 鲁涛, 杨玉娟. 川西地区心墙堆石坝防渗土料的工程应用与思考 [J]. 水利水电技术, 2016, 47(12):28.
- LI Xiaoquan, LU Tao, YANG Yujuan. Consideration and engineering application of impervious soil material for rockfill dam with core-wall in Western Sichuan [J]. Water Resources & Hydropower Engineering, 2016, 47(12):28.
- [19] COELLO J, AMEZTEGUI A, ROVIRA P, *et al.* Innovative soil conditioners and mulches for forest restoration in semiarid conditions in northeast Spain [J]. Ecological Engineering, 2018, 118:52.
- [20] 邱文莲, 贾伟灿, 徐都, 等. 超疏水材料制备及其在油水分离中的应用研究进展 [J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(3):508.
- QIU Wenlian, JIA Weican, XU Du, *et al.* Progress in fabrication of superhydrophobic materials and their application in oil-water separation [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2016, 34(3):508.
- [21] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988.