

Гидрофильность и гидрофобность

Гидрофильность и гидрофобность — два физических свойства-антагониста. Что это такое, как использовать их положительные свойства и бороться с отрицательными, как ими управлять — тема данной статьи.

Владимир Уразаев,
к. т. н.

urazaev@yandex.ru

Основные понятия

Понятия «гидрофильность» и «гидрофобность» являются частным случаем более общих понятий «лиофильность» и «лиофобность» — характеристик межмолекулярного взаимодействия вещества и жидкой среды, в которой оно находится. Если жидкой средой являются углеводороды (масло, жир) говорят об олеофильности и олеофобности (от лат. *oleum* и греч. *lipos* — масло). Если жидкая среда — вода, то обычно используются термины «гидрофильность» и «гидрофобность».

Оба термина были предложены Ж. Перреном в 1905 году. Эти термины произошли от греческих слов: *hýdōr* — вода, *philéo* — люблю, *phóbos* — страх [1]. Таким образом, в дословном переводе гидрофильность означает любовь к воде, а гидрофобность — страх, неприязнь по отношению к ней. Если молекулы вещества сильно взаимодействуют с водой, например, образуя водородные связи, то говорят о его гидрофильности, а при слабом взаимодействии молекул говорят о гидрофобности. Гидрофильность присуща веществам, близким по химическому строению с водой, и, наоборот, гидрофобными свойствами обладают вещества, очень далекие от воды по своей химической структуре.

Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия является поверхностное натяжение на границе раздела вещества и воды. Чем больше гидрофильность вещества, тем ниже поверхностное натяжение. Гидрофильность и гидрофобность поверхности количественно оцениваются краевым углом смачивания θ . Этот угол измеряется между поверхностью и водой внутри воды (рис. 1).

Если $\theta < 90^\circ$ (рис. 1а), то поверхность гидрофильна. При этом поверхностное натяжение на границе

раздела твердого тела с водой меньше, чем на границе раздела твердого тела с воздухом. Чем ниже краевой угол смачивания, тем более гидрофильна поверхность. На предельно гидрофильных поверхностях происходит растекание воды.

Если $\theta > 90^\circ$, поверхность гидрофобна. На гидрофобных поверхностях вода собирается в капли (рис. 1б). Гидрофобность можно рассматривать и как малую степень гидрофильности, поскольку все вещества обладают ею в большей или меньшей степени.

Углеводороды, имеющие низкую работу когезии, растекаются по большинству поверхностей, за исключением фторопласта. Поэтому олеофобность и олеофильность могут быть охарактеризованы только по углу избирательного смачивания, который измеряется при нанесении капли одной жидкости (например, масла) на поверхность раздела твердого тела с другой жидкостью (водой), рис. 1в.

Поскольку гидрофильность является характеристикой (мерой) интенсивности межмолекулярного взаимодействия воды и поверхности твердого тела, то ее степень можно количественно выразить не только краевым углом смачивания, но и дифференциальной теплотой смачивания поверхности данного тела водой или теплотой адсорбции водяного пара [2].

Понятия гидрофильности и гидрофобности применимы не только к макроскопическим телам (фазам), у которых они являются свойствами поверхности, но и к отдельным молекулам и даже к их функциональным группам. В таблице 1 приведена последовательность атомных группировок в порядке уменьшения их сродства к воде [3].

Степень «гидрофильности» некоторых атомных группировок можно оценить по числу гидратации — количеству прочно связываемых инактивированных молекул воды (табл. 2).

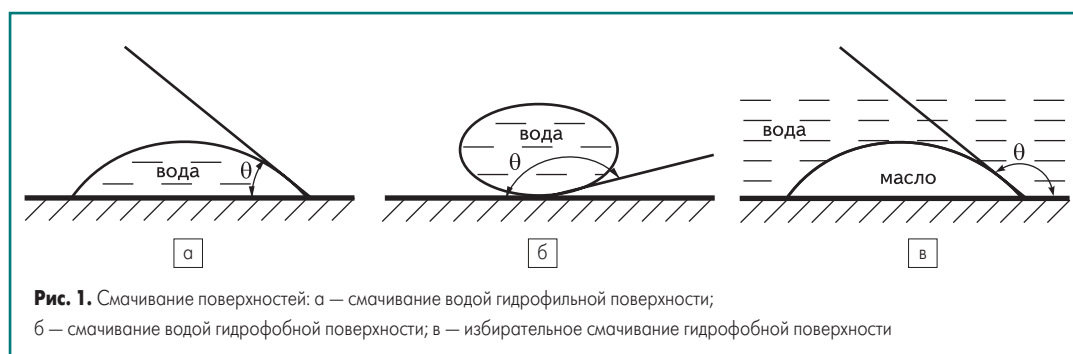


Таблица 1. Функциональные группировки, расположенные в порядке уменьшения из сродства к воде

| Гидрофильные группы | | Гидрофобные группы | |
|-----------------------|-----------------|--|-------------------------|
| Структура | Название | Структура | Название |
| -C(O)-OH | Карбоксильная ↓ | -C ₆ H ₅ | Фенил |
| -OH | Гидроксильная ↓ | -CH=C(CH ₃)-CH=CH ₂ | ↑Изопренил |
| -C(O)H | Альдегидная ↓ | -C _n H _{2n+1} | ↑Алkil |
| >C=O | Кетогруппа ↓ | -C ₃ H ₇ | ↑Пропил |
| -NH ₂ | Аминогруппа ↓ | -C ₂ H ₅ | ↑Этил |
| -NH | Иминогруппа ↓ | =CH ₂ , >CH ₂ | ↑Метилен |
| -C(O)-NH ₂ | Амидогруппа ↓ | -CH ₃ | ↑Метил |
| -C(NH)-OR | Имидогруппа ↓ | -SH | ↑Сульфгидрильная группа |

Таблица 2. Количественные характеристики гидрофильности атомных группировок

| Атомная группировка | Гидратация молекул воды |
|---------------------|-------------------------|
| -C(O)OH | 4 |
| -OH | 3 |
| -NH ₂ | 2-3 |
| -C(O)H, >CO, >NH | 2 |
| -CH-NH- (в белке) | 1 |

Гидрофильно-гидрофобное взаимодействие в пределах одной молекулы реализуется в поверхностно-активных веществах (ПАВ). Эти вещества содержат гидрофильную (полярную) группировку и гидрофобную углеводородную цепь. Соотношение между этими частями молекул ПАВ определяет их гидрофильно-гидрофобный баланс.

Гидрофильно-гидрофобным балансом должны обладать и растворители, используемые в производстве лаков, красок и покрытий на их основе. Иногда этот баланс реализуется в пределах молекул одного растворителя. Чаще используется смесь растворителей, обладающих преимущественно гидрофильными свойствами (спирты и др.) и преимущественно гидрофобными свойствами (предельные углеводороды и др.).

Кто кого

С явлениями гидрофильности и гидрофобности приходится постоянно сталкиваться при реализации макро- и микротехнологий, применяемых в производстве радиоэлектронной аппаратуры. В некоторых случаях данные явления удается очень удачно использовать, в иных — подобные столкновения напоминают непримиримую борьбу.

Известно выражение: «Вода камень точит». Негативное воздействие «чуждых» [4] молекул воды по отношению к электронной технике иное. «Водные процедуры», как правило, сопровождаются не механическими разрушениями, а нарушениями работоспособности электрических схем. Почему?

Значительный прогресс в области полимерной химии и, как следствие, широкое использование в электронной технике материалов на основе полимеров можно только приветствовать. Благодаря этому достижения электроники стали доступны каждому. Но практически все полимеры или материалы на основе полимеров диффузионнопроницаемы. Проще говоря, вода способна преодолевать практически любые полимерные барьеры.

Следующий принципиально важный момент — электроизоляционные свойства абсо-

лютно сухого полимера и электроизоляционные свойства полимера, содержащего воду, разнятся. Сравнение явно не в пользу последнего. Причем изменения измеряются не единицами, а порядками. Кроме того, вода обычно содержит множество примесей, в том числе и ионогенных. И чем дальше находится вода от своего гипотетического абсолютно чистого состояния, тем больше получает-ся порядков.

Самое неприятное то, что абсолютно сухих полимеров так же, как и абсолютно чистой воды, не бывает. Каждому полимеру или материалу на основе полимеров при определенных условиях соответствует свое равновесное значение влагосодержания. Водопоглощение даже самых лучших современных базовых материалов для печатных плат (стеклотекстолитов) измеряется долями процента.

Поверхность подавляющего большинства печатных плат, как бы нам ни хотелось обратного, гидрофильна. К сожалению, эпоксидное, фенолоформальдегидное, да и большинство других полимерных связующих подложек печатных плат имеют большое сродство к воде. Явление гидрофобности наблюдается лишь на поверхности стеклотекстолита с фторопластовым (политетрафторэтиленовым) связующим (ФАФ). Вода на этой поверхности собирается в шарики, которые так и норовят скатиться с поверхности. Краевой угол смачивания равен 113°. Но массовому использованию гидрофобных диэлектрических подложек печатных плат типа ФАФ противостоит множество причин. Политетрафторэтилен примерно на порядок дороже, чем эпоксидная смола. Поэтому прежде чем использовать такие материалы, приходится много раз подумать. И размышления обычно заканчиваются тем, что стеклотекстолит с нетрадиционным связующим применяется только там, где он незаменим или почти незаменим — в высокочастотной технике.

С технической точки зрения использование таких сверхгидрофобных подложек печатных плат создает множество других проблем. Понятия «гидрофобность» и «высокая адгезия» — несовместимы. Поэтому через торцевую поверхность (по границе раздела полимер — наполнитель) ФАФ поглощает влагу не хуже, а даже лучше, чем стеклотекстолит с эпоксидным связующим. По той же причине не так просто реализовать адгезионные связи: проводник — поверхность политетрафторэтилена, влагозащитное покрытие — поверхность политетрафторэтилена. Сложнейшая задача — реализация оптимальных режимов

сверления таких материалов и т. д. Фторопласт вообще очень трудный материал для механообработки. Причем затруднения вызывает не излишняя жесткость, а наоборот излишняя «мягкость» этого материала.

Гидрофильные свойства поверхностей приветствуются при реализации клеевых соединений. Адгезия (от латинского adhaesio — приращение, сцепление, прилипание) — явление соединения приведенных в контакт поверхностей конденсированных фаз. Адсорбционная (молекулярная) теория рассматривает адгезию как результат проявления сил молекулярного взаимодействия между контактирующими поверхностями адгезива и субстрата. С этой точки зрения очень важно, чтобы адгезив и субстрат обладали полярными (гидрофильными) функциональными группами. В некоторых случаях даже была установлена количественная связь между адгезионной прочностью клеевого соединения и концентрацией полярных групп в адгезиве.

В некоторых областях техники, далеких от радиоэлектроники, приветствуются и те, и другие свойства. Так, одежда и обувь должны обладать одновременно гидрофильными и гидрофобными свойствами. Гидрофильными свойствами потому, что они должны уметь поглощать влагу. (Так уж устроен механизм терморегуляции человека — в знойные дни через кожу испаряется несколько литров воды.) В то же время желательно, чтобы те же одежда и обувь не пропускали влагу извне, например во время проливного дождя. Сделать так, чтобы вещество было одновременно и «красным», и «белым» — непросто. Иногда это получается неплохо, иногда — сами знаете как.

В радиоэлектронике, на первый взгляд, задача гораздо проще. Вопрос вроде бы уже наполовину решен. В отличие от человека печатные узлы влагу не генерируют. Они нуждаются только в защите от нее извне. Поэтому гидрофобные свойства используемых веществ обычно приветствуются, а вот с гидрофильностью приходится бороться. И такая борьба пока идет с переменным успехом. Хотя в некоторых случаях влагозащитные покрытия печатных узлов также могут (должны?) быть одновременно и гидрофобными, и гидрофильными [5]. Любое реальное влагозащитное покрытие все-таки проницаемо для молекул воды, а потому оно должно быть гидрофобным по отношению к воде, проникающей в печатный узел извне, и гидрофильным по отношению к воде, отдаваемой печатным узлом в окружающую среду.

Капиллярные явления

С явлениями гидрофильности и гидрофобности тесно связаны другие явления — капиллярные. На первый взгляд, большинство окружающих нас тел представляют собой монолит. Капиллярные явления явно видны разве только при растворении кусочка сахара. На второй взгляд, практически все тела представляют собой капиллярно-пористые структуры. Различия лишь в величине радиуса

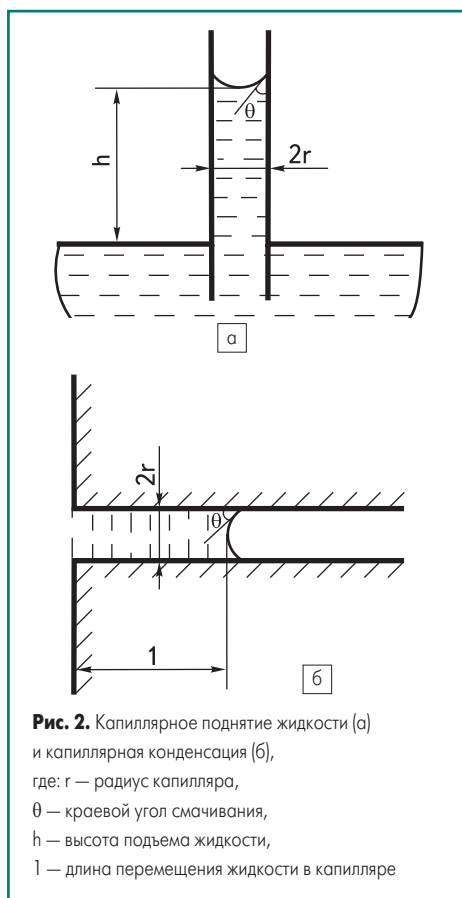


Рис. 2. Капиллярное поднятие жидкости (а) и капиллярная конденсация (б), где: r — радиус капилляра, θ — краевой угол смачивания, h — высота подъема жидкости, l — длина перемещения жидкости в капилляре

капилляров, который изменяется от нескольких нм (внутримолекулярная пористость) до десятков–сотен мкм (микропоры в керамике) [6]. Для сравнения: размер молекулы воды составляет 0,27 нм.

Капиллярными называют поверхностные явления на границе жидкости с другой средой, связанные с искривлением ее поверхности. При контакте жидкости с твердым телом происходит искривление поверхности раздела в результате действия межфазного натяжения. Если твердое тело смачивается (гидрофильная поверхность + вода), то силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела заставляют ее подниматься по стенке сосуда, а участок жидкости, прилегающий к твердому телу, принимает вогнутую форму. В капиллярах образуется вогнутый мениск (рис. 2а). Величина капиллярного давления (Δp) связана со средним радиусом кривизны поверхности (r) уравнением Лапласа:

$$\Delta p = 2\sigma/r,$$

где σ — поверхностное натяжение.

Искривление поверхности жидкости приводит к изменению над ней равновесного давления пара (p) по сравнению с давлением насыщенного пара над плоской поверхностью (p_s). Над вогнутым мениском давление насыщенных паров воды ниже. Поэтому создаются благоприятные условия для дополнительного поглощения паров воды в результате капиллярной конденсации (рис. 2б).

Количество удерживаемой капиллярными силами воды зависит от радиуса кривизны поверхности раздела «вода — пар» (радиуса капилляра) согласно уравнению Кельвина:

$$p/p_s = \exp(2\sigma V/rRT),$$

где σ — поверхностное (межфазное) натяжение, V — молярный объем воды, R — газовая постоянная, r — радиус кривизны поверхности раздела «вода — пар», T — температура по Кельвину.

На основании уравнения Кельвина рассчитывают заполнение капилляров или пористых тел при капиллярной конденсации. Предельное количество воды достигается при $p = p_s$, что отвечает плоской поверхности раздела (заполнению всех пор водой).

С явлениями гидрофильности и гидрофобности связаны механизмы переноса влаги. Стеклотекстолиты (подложки печатных плат) являются капиллярно-пористыми телами. Капиллярно-пористая структура у них реализуется преимущественно на границе раздела «полимерное связующее — наполнитель». В процессах переноса влаги через капиллярно-пористые структуры участвуют диффузия, сорбция, десорбция и капиллярная конденсация.

Пары воды адсорбируются на гидрофильных участках поверхности пор и капилляров. Большая удельная поверхность пор и капилляров способствует увеличению количества адсорбированных молекул воды, и при высоких значениях относительной влажности воздуха адсорбционные слои в узких капиллярах (порах) могут сливаться с образованием вогнутых менисков.

Даже при низкой влажности воздуха на гидрофильной поверхности стеклотекстолита адсорбируется мономолекулярный слой воды. При более высокой влажности начинает формироваться полимолекулярный слой, толщина которого резко возрастает с приближением к относительной влажности воздуха 90%. Характеристики капиллярно-пористой системы стеклотекстолита таковы, что капиллярная конденсация также происходит при влажности воздуха, соответствующей нормальным условиям [6]. Поэтому образное сравнение стеклотекстолита с «промокашкой» можно дополнить... смоченной водой со всеми вытекающими из этого неприятными последствиями. Косвенное подтверждение этого факта — очень большое (на 3–4 порядка) изменение уровня сопротивления изоляции в цепях очень сложных печатных плат, наблюдаемое при изменении относительной влажности воздуха в пределах 40–80% (нормальные условия) [7].

Если поверхность капилляров гидрофобна, то в капиллярах наблюдается выпуклый мениск. Капиллярное давление изменяет знак — становится отрицательным. Соответственно, над таким мениском наблюдается не пониженное, а повышенное давление паров воды. Объективные причины для капиллярной конденсации отсутствуют. Поэтому гидрофобизация объема диэлектрической подложки печатных плат или хотя бы ее поверхности — вековая мечта конструкторов и технологов радиоэлектронной аппаратуры.

Примеры удачного решения проблемы гидрофобизации поверхности печатных плат — использование полимерных покрытий кремнийорганической природы и покрытий на ос-

нове эпиламов [8]. А вот с гидрофобизацией объема их подложек вопрос пока открыт. Промежуточное решение — уменьшение капиллярной пористости и «уплотнение» структуры стеклотекстолитов на макро- и микроуровне. Вариант такого решения — полимеризационное наполнение [9]. При проведении полимеризационного наполнения сначала заполняются жидкостью дефекты структуры стеклотекстолита и его полимерной матрицы, а затем эта жидкость превращается в полимер — твердый диэлектрик. Другой вариант (менее универсальный) упоминается в работе [10]. Если жидкость обладает отличными электроизоляционными свойствами, да еще и гидрофобна, то ее можно оставить в порах стеклотекстолита и в первозданном виде.

Но... задача заполнения этими жидкостями капиллярно-пористой системы стеклотекстолита не так проста, хотя бы потому, что эта система даже в нормальных условиях большей частью заполнена водой. Вода довольно быстро может быть удалена из стеклотекстолита нагреванием и/или вакуумированием. Но капиллярно-пористая система стеклотекстолита вновь так же быстро наполняется водой из окружающей среды. И времени на межоперационные размышления практически не остается. На помощь технологу может прийти известный вариант пропитки пористых систем, при котором одна жидкость вытесняет другую [1]. Такого эффекта можно добиться, если эта жидкость лучше смачивает поверхность, чем вода. Автोलюбители знают, о чем идет речь. Аэрозольных препаратов, вытесняющих влагу из открытых элементов электрооборудования автомобилей, предлагается великое множество. А как быть, если жидкость смачивает поверхность хуже воды? Физику можно «обмануть». И в этом вам могут помочь ПАВ, незначительные добавки которых очень сильно улучшают смачивание поверхности жидкостью за счет уменьшения краевого угла смачивания θ .

Поверхностно-активные вещества

Что же это за «волшебные» вещества? Под поверхностной активностью понимают способность вещества при адсорбции на границе раздела фаз понижать поверхностное натяжение. Наибольшей поверхностной активностью обладают вещества, молекулы которых дифильны, то есть состоят из полярных и неполярных частей. Полярная (гидрофильная) часть молекулы ПАВ при адсорбции ориентируется в сторону полярной фазы (воды). Неполярная часть (углеводородный радикал) — выталкивается из полярной фазы и ориентируется в сторону менее полярной фазы (воздуха, органических жидкостей). Различают несколько основных типов ПАВ: анионоактивные, катионоактивные, амфотерные и неионогенные.

Обычное мыло (твердое — натриевые соли карбоновых кислот и жидкое — калиевые соли карбоновых кислот) относится к анионоактивным ПАВ. Анионоактивные ПАВ содержат в молекуле одну или несколько полярных групп

и гидрофобный углеводородный «хвост». Они диссоциируют в водном растворе с образованием длинноцепочечных анионов, определяющих поверхностную активность:



В катионактивных ПАВ поверхностной активностью обладают катионы с длинной гидрофобной цепью. Амфотерные ПАВ также содержат гидрофильную и гидрофобную части. В зависимости от величины pH среды они проявляют свойства катионактивных и анионактивных ПАВ.

ПАВ находят широкое применение в технологиях отмывки печатных плат и печатных узлов. По ряду объективных причин для этих целей используются неионогенные ПАВ. Неионогенные ПАВ практически вытеснили мыло из обывденной жизни. Причина в том, что анионактивные ПАВ в обычной (жесткой) воде работают не как ПАВ, а скорее, как регуляторы жесткости воды. Они высаждаются из воды кальциевыми и магниевыми солями, придающими воде жесткость. В технологиях отмывки печатных плат использование жесткой воды не приветствуется. Но остатки ионогенных ПАВ в любом случае создают на поверхности печатных плат условия для нежелательной проводимости. И удалить такие вещества с поверхности печатных плат в силу их поверхностной активности не так просто.

Причина предпочтения, которое отдается неионогенным ПАВ, кроется в их названии. Неионогенные ПАВ не диссоциируют в воде с образованием ионов. Их растворимость в во-

де обусловлена наличием в молекулах гидрофильных эфирных и гидроксильных групп чаще всего полиэтиленгликолевой цепи. Получение неионогенных ПАВ в большинстве случаев основано на реакции присоединения этиленоксида к спиртам, карбоновым кислотам, алкилфенолам и другим химическим соединениям.

Серьезную проблему представляет очистка сточных вод от ПАВ в связи с токсичностью некоторых из них и низкой скоростью разложения. По этим причинам производство неионогенных ПАВ на основе алкилфенолов (ОП-7, ОП-10 и др.) было прекращено. В настоящее время предпочтение отдано неионогенным ПАВ на основе алифатических соединений (ДС-10 и др.).

Гидрофильностью и гидрофобностью поверхности можно управлять. Для этого, например, используют химическую модификацию поверхности путем «прививки» гидрофильных или гидрофобных функциональных групп [11]. Использование ПАВ — другой очень эффективный вариант управления этими свойствами. В зависимости от природы ПАВ возможна как полная гидрофилизация, так и полная гидрофобизация поверхности. Этот вариант широко используется в химии и физике дисперсных систем (эмульсии, дисперсии и др.) [12]. Тот же вариант нашел применение и в области влагозащиты печатных узлов. Упоминаемые выше эпиламы, оказываются, тоже являются ПАВ. Эпиламы представляют собой фторсодержащие ПАВ (перфторполиэфирокислоты). Молекулы этих кислот ориентируются под действием поля

твёрдого тела гидрофильной частью к поверхности печатной платы, а гидрофобной — навстречу потенциальному противнику (воде). В результате получается очень тонкое, толщиной до нескольких ангстрем, гидрофобное нанопокрытие.

Литература

1. Химическая энциклопедия. В 5 т.: т. 2. М.: Сов. энцикл., 1988.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. М.: Химия. 1979.
3. Химические реакции полимеров. Т. 1. М.: Мир. 1967.
4. Салем Л. Чудесная молекула. М.: Мир. 1982.
5. Уразаев В. Влагозащитные покрытия печатных узлов: фантазии на тему // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 4.
6. Медведев А. М. Надежность и контроль качества печатного монтажа. М.: Радио и связь. 1986.
7. Галецкий Ф. П. Технология изготовления двадцатислойных печатных плат с проводниками 100 мкм // Экономика и производство. 2000. № 12.
8. <http://www.epilam.ru>
9. <http://www.urazaev.narod.ru>
10. Уразаев В. Влагозащита печатного монтажа. Обзор методов // Электроника: НТБ. 2003. № 1.
11. Сум Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия. 1976.
12. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Химия. 1982.