

# 超声波与化学

高永慧

(承德石油高等专科学校 河北 067000)

超声波指的是频率高于  $2 \times 10^4 \text{ Hz}$  的声波, 可分为两大类, 一类是利用它的能量来改变材料的某些状态, 称为功率超声; 另一类是利用它来采集信息, 特别是材料内部的信息, 称为检测超声(或超声检测)。功率超声是强超声, 它是利用超声能量来对物质进行处理、加工。当功率超声在物质中传播时, 会产生一系列效应, 如力学效应、热学效应、化学效应和生物效应等。本文主要介绍功率超声的化学效应——声化学。声化学(Sonochemistry)指的是利用功率超声的空化现象加速和控制化学反应, 提高反应率和引发新的化学反应的一门 80 年代兴起的边缘交叉学科, 它具有加速化学反应、降低反应条件、缩短反应诱导时间和能进行有些传统方法难以进行的化学反应等特点。是声能量与物质间的一种独特的相互作用, 它不同于传统的光化学、热化学和电化学。

声化学的机理是超声波的空化现象: 它是指在强超声的作用下, 液体中的某一区域会形

成局部的暂时负压区, 于是在液体中产生空穴或气泡。这些充有蒸气或空气的气泡处于非稳定状态。当它们突然闭合时, 会产生激波, 因而在局部微小区域有很大压强。由于气泡的非线性振动和它们破灭时产生的巨大压力, 伴随着这种空化现象会产生许多物理和化学效应。超声空化一般分为稳态空化和瞬态空化两种类型。瞬态空化是在较高声强(大于  $10 \text{ W/cm}^2$ ) 发生, 只在一个声周期内完成。当声强足够高, 在声压为负半周时, 液体受到大的拉力, 气泡核迅速膨胀, 可达到原来尺寸的数倍, 继而在声压正半周时, 气泡受压缩突然崩溃而裂解成许多小气泡, 构成新的空化核。在气泡迅速收缩时, 泡内的气体或蒸汽被压缩而产生约  $5000^\circ\text{C}$  的高温, 类似太阳表面的温度, 及局部高压约 500 大气压, 相当于深海底的压力。伴随着发光、冲击波, 在水溶液中产生自由基  $\cdot\text{OH}$ 。稳态空化是一种较长寿命的气泡振动, 常持续几个声周期, 而且振动常常是非线性的。一般在较低声强(小于  $10 \text{ W/cm}^2$ ) 时产生。当振动振幅足够大时, 有可能由稳态空化转变为瞬态空化。气泡崩溃时所产生的局部高温、高压不如瞬态空化高。稳态空化所引起的微冲流会增加质的传输。声空化产生的难易程度和强度与超声场、液体介质的性质

栓的过滤器作用; 用于牙齿矫形弓丝; 女性胸罩; 人造心脏等。形状记忆合金通过医学成为有利于人类康复的好材料。

工程上某些领域如航空、航天、核工业和海底输油管道等, 为了保证系统万无一失, 管道连接处常采用记忆合金管套(图 4)。用形状记忆合金加工成内径比要接的管子外径小 4% 的套管, 然后在低温度下将套管直径扩大 8%, 再把

要连接的两根管子从套管两端插入, 当温度升到常温后, 有记忆的套管就恢复原形, 使管子紧密连接。图 5 是记忆合金做为铆钉使用过程。

形状记忆合金可以作为智能材料应用。例如利用它在加热和冷却时会产生伸缩力, 因而做成驱动机器人手臂的机构, 这样就不需要传统的促动器上的齿轮、凸轮等机械机构, 而由智能材料(记忆合金)自身的功能来表现。

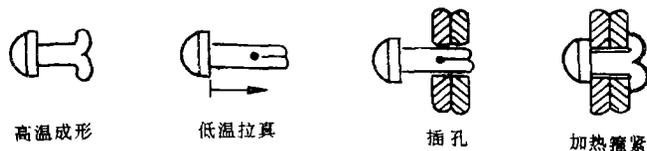


图5 记忆合金铆钉使用过程

以及周围环境诸因素有关。

另外对于液体中有悬浮固体颗粒的非均匀相的情形,所发生的声空化与纯液体中的空化现象有很大不同。由于液-固交界面附近声场受扰动,观察不到纯液体中那种对称、球状的气泡崩溃,而是发现气泡崩溃时向固体表面喷出速度达  $100\text{m/s}$  的微射流,使固体表面发生凹蚀。这种现象只有固体的表面积比共振气泡大几倍时才发生。小的固体颗粒在湍流和冲击波的驱使下可使固体粒子产生高速冲撞。因此声空化所产生的局部高温、高压、发光、冲击波、微射流等都能加强传质,使固体表面保持高的活性,使不相溶的液-液界面发生乳化分散,从而加快化学反应速度。

声化学的类型可分为合成声化学、高聚物声化学和电声化学。

**合成声化学** 超声在有机合成化学中的应用研究发展很快,主要研究对象是多相反应,特别是有机金属反应。声化学反应一般在低超声频段 ( $20\text{--}50\text{kHz}$ ) 进行,它可大致分为四种情况。(1)有金属表面参与的反应:一种是金属作为试剂在反应中消耗掉;另一种是金属只起催化作用。声空化所产生的冲击波及溶剂向金属表面高速喷射的微射流使金属表面不断被清洗、腐蚀、更新和激活,增加有效反应面积而加速反应。(2)有粉末状的固体颗粒参与的反应:声空化作用能将金属或非金属颗粒进一步粉碎,增加反应面积和使表面活化,有可能替代相转移催化剂(PTC),作为促进固-液多相反应的一种手段。同时空化作用使多相介质混合更加均匀,提高质的传输。在水或粘度低的液体中用高速旋转的机械搅拌,其最高的质传输系数  $k$  为  $0.015\text{cm/s}$ ,转速再高  $k$  也不再增加,而超声空化作用可进一步提高。(3)乳化反应:声空化促进两种不相溶的液体迅速乳化,增加反应区域,可以代替 PTC。如果将 PTC 和声空化结合起来,效果更好。(4)均相反应:空化泡中一般充有气体和溶剂的蒸汽,当气泡崩溃时,蒸汽受压缩而产生局部高温、高压,产生自由基,伴随冲击波的作用会改

变溶剂结构而影响反应。

**高聚物声化学** 高聚物反应一般在低频 ( $< 400\text{kHz}$ ) 高声强 ( $> 3\text{W/cm}^2$ ) 的超声作用下进行。(1)聚合反应:丙烯晴、丙烯酰胺和甲基丙烯酸等溶解或分散在水中,经超声作用能够聚合。(2)高分子降解反应:高聚物溶液在超声作用下能引起粘度持久性降低。降解有均裂、异裂及分子内歧化等方式。(3)共聚反应:利用超声进行共聚反应的研究非常活跃。与化学共聚不同,超声共聚反应时间短,操作简便,特别是对那些用普通方法难以进行的共聚物更为有用。我国成都科技大学曾用超声方法引发聚乙烯醇与丙烯晴共聚制备了铂段共聚物、聚丙烯酰胺与聚氧化乙烯形成的铂段共聚物等。

**电声化学** 超声在电镀方面的应用研究在 50 年代就有报道。最简单的方法是将超声直接引入电镀槽中,声空化作用增加沉积层的速率,在镀铜时得到较光亮的镀层,电流密度可以增加 8 倍。引入超声的另一种方法是将超声振动加在阴极上。镀铬时用低碳钢作阴极,在其上加  $20\text{kHz}$  的超声振动,结果其硬度增加 10%,镀层晶粒变细而光亮。超声在电化学中应用的另一领域是非电镀化学沉积。对外形复杂的镀件用超声进行镍非电镀沉积能够得到均匀的镀层,沉积速率比不加超声提高 5 倍。用于高分子薄膜的电沉积也得到良好的效果。超声在电化学处理过程中能得到上述效果的主要原因是声空化作用使固体(电极)表面得到连续的清洗和激活,驱除聚集在电极上的气泡,加速扩散和使离子更好的传输。

声化学不同于传统的光化学、热化学和电化学,它依赖于声能量与物质间一种独特的相互作用。超声波能引发、促进和控制化学反应且具有许多特点,它在化学各领域内的应用研究非常活跃,并取得许多成果,为合成化学提供新技术,为高聚物化学改性和加工增添了新的途径。此外在化工中也有许多应用,如固体粉碎、分散,萃取,消泡沫,除气,超声雾化,乳化等。