

声化学发展概况

林 仲 茂

(中国科学院声学研究所北京 100080)

1992年6月4日收到

本文首先回顾声化学的研究发展概况,然后简要地介绍其在化学化工各个领域的研究成果和应用情况,最后展望声化学富有生命力的前景,并结合超声化学效应的机理讨论声化学反应器及工业应用中需要进一步解决的问题。

一、前 言

声化学(Sonochemistry)主要是指利用超声空化能量加速和控制化学反应,提高反应产率和引发新的化学反应的一门新的边缘交叉学科,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。

早在1927年W. T. Richards和A. L. Loomins^[1]已发现超声的化学效应,并做了许多有趣的实验。由于当时的电子和超声技术尚处于较低的水平,研究和应用都受到一定的限制。随着科学技术的进步,目前已经能够提供高效率而经济的各种功率超声源,为声化学的研究和超声在化学化工中的应用提供了重要条件。因而这一领域的基础研究和应用研究经历了约半世纪的沉默之后又得到蓬勃发展,引起人们的极大兴趣。近年来召开了多次国际学术讨论会。例如1986年英国皇家化学学会年会专门进行三天超声的化学效应讨论会,同年美国化学学会也召开了以声化学为主要内容的有机金属化学中的高能量处理会议。1987年在法国召开了有机化学的新合成方法的讨论会,并组织了欧洲声化学学会。1989年在美国又组织了声化学讨论会,作为太平洋区域国际化学会议的一部分。1990年在法国Grenoble附近的Austrians召开了欧洲声化学学会第一次会议,有100多人参加,1991年9月在意大利的Gargnano

应用声学

召开了第二次会议。同年,美国声学学会121届年会上组织了声化学与声空化的专题讨论会。声化学的研究和学术活动非常活跃。《超声学》(Ultrasonics)杂志于1987及1990年出版了两期声化学会议论文专刊^[2-3]。1988年以来,新出版了几本专著,如《Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry》,《Chemistry with Ultrasound》,《Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects》和《Advances in Sonochemistry》等。对于超声在分子化学和电化学等方面的应用,我国也已做出一些结果。

以上学术会议和书刊广泛地讨论超声化学效应的机理——声空化,超声加速化学反应,超声促进无机、有机和有机金属合成,聚合物的聚合、解聚和共聚,催化以及在电化,化工等方面的研究和应用。下面就几个方面作一简介。

二、声 空 化^[4-7]

超声空化现象很早以前就进行过广泛的研究。近年来一方面由于超声诊断提出高声压脉冲是否会危害人体健康问题,另一方面声化学的研究需要进一步探讨超声化学效应的机理,因此超声空化现象又得到进一步的研究,并揭示出更细致的物理图象。

声空化是指存在于液体中的微气核(空化核)在声场的作用下振动、生长和崩溃闭合的动

力学过程。在空泡崩溃闭合时产生局部高温、高压和发光。液体中的微小气核在声场的作用下响应可能是缓和的,也可能很强烈。这取决于声场状况,如声强、频率和液体的性质如表面张力、粘度和蒸气压以及周围的环境如温度和压力等等。根据对声场的响应程度,人们一般将声空化分为稳态空化和瞬态空化两种类型。

稳态空化是一种较长寿命的气泡振动,持续几个声周期,而且振动常是非线性的。一般在较低声强(小于 $10\text{W}/\text{cm}^2$) 时产生。这种在声场中振动的气泡,由于在膨胀相气泡的表面积比压缩相大,使膨胀时扩散到泡内的气体比压缩时扩散到泡外的多(即所谓“整流扩散”)而使气泡胀大。当振动振幅足够大时,有可能由稳态转变为瞬态空化。气泡崩溃闭合时所产生的局部高温、高压不如瞬态空化高。因为气泡中主要充有气体和小量蒸汽,气体有缓冲作用。稳态空化所引起的微冲流会增加质的传输。

瞬态空化一般在较高声强(大于 $10\text{W}/\text{cm}^2$) 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,气泡核迅速胀大,可达到原来尺寸的数倍,继而在声压正半周时,气泡受压缩而突然崩溃而裂解成许多小气泡而构成新的空化核。在气泡迅速收缩时,泡内的气体或蒸汽被压缩而产生约 5000°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 $\cdot\text{OH}$ 。

在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的不同。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、球状的空泡崩溃,而发现空泡崩溃时向固体表面喷出速度达 100ms^{-1} 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。

声空化所产生的局部高温、高压、发光、冲击波、微射流等能加强传质,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。

所有这一切都能够加快化学反应速度。

超声化学效应的机理普遍认为是超声空化。空化产生的难易程度和强度与超声场、液体介质的性质以及周围环境诸因素有关。在液体中产生空化的最低声强或声压幅值称为空化阈。一般说,提高声强会增加空化强度,加强化学效应,而频率高会提高空化阈使难于发生空化;液体介质的粘度高、表面张力大则难于产生空化,然而一旦空化发生,将增加空化强度,增强化学效应;液体中含气量增加会降低空化阈,所含气体的 r 值(热传导比值)大时所产生的空化强度也高;液体的温度升高会使表面张力及粘度下降、蒸汽压上升,这些都会降低空化阈,但同时会降低空化强度;当液体的外部压力提高时,空化阈也提高,即不易产生空化。要得到预期的超声化学效应,必须综合考虑上述影响声空化的因素,合理设计声化学反应器。

三、声化学研究进展

1. 合成化学

近年来超声在有机合成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。在有机物氧化、缩合、取代、偶联、加氢、环丙烷化和氢硅化反应等方面得到广泛的应用^[8]。声化学反应一般在低超声频段(20—50kHz)进行。其反应大致可分为四种基本类型^[4]。

(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-液多相反应的一种新手段。同时空化作用使多相介质混合得更均匀,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 0.015cm/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:声空化促使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 和声空化作用结合起来,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。

超声以一种独特的能量形式在合成化学反应中有以下一些特点:

(1) 加速化学反应,提高反应产率。例如在催化反应中用镍作催化的烯烃加氢反应,在超声的作用下活性增大十万倍^[9]。又如特丁基氯在乙醇水溶液中的反应在声强不高的超声作用下反应速度加快 2 倍,若优化温度、溶剂配比和适当声强,反应速度可加快约 20 倍^[10]。

(2) 降低反应条件。例如金属铜用于 Ullmann 偶联时^[11],往往需要高温,在超声作用下金属颗粒被粉碎,使所需反应温度下降。又如在硅氢反应中,传统方法需要进行强烈的机械搅拌,同时要求温度在 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 的条件下才能反应,而在超声作用下可不用机械搅拌,在 30°C 下即可进行反应^[12]。

(3) 缩短反应诱导时间。声化学反应可以缩短生成 Grignard 试剂的诱导期^[13]。含有水及乙醇各 0.01% 的乙醚溶液进行声反应时,其诱导期仅需 10 秒钟,而用传统方法则需要 6—7 分钟。有机卤化物与金属锂合成烷基锂的超声反应 (50kHz) 可以避免用活泼试剂,能提高反应性,消除诱导期^[14]。

(4) 进行有些传统方法难以进行的合成反应。例如难反应的芳基卤化物,用超声辐照时可发生偶合反应^[15]。又如 $\text{Fe}_2(\text{CO})$ 与蒽在超声作用下在负 20°C 即可生成稳定的络合物^[16],而用其它方法难以做到。

除上述特点外,超声辐照还能改变反应产物,减少某些经典反应步骤,避免某些副反应产

生等等。

2. 高聚物化学

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者分散在水中,经超声辐照能够聚合。

(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。高分子在溶液中的形态对降解有很大关系。在良溶剂中分子链扩张受机械力作用时容易降解,而在不良溶剂中分子链卷曲,降解困难。人们曾提出各种理论来解释降解机理,如声空化介质产生自由基与高分子之间作用的降解理论;冲击波使快速运动的溶剂分子与高分子间产生的摩擦力导致分子链断裂和剪切力降解理论等等。

(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。超声合成共聚物有两条途径:一是高聚物-单体反应,通过高聚物降解产生大自由基引发单体共聚;另一条途径是高聚物-高聚物反应,通过两种高聚物降解产生的大自由基交叉结合。目前已实现丙烯酰胺与丙烯晴共聚形成嵌段共聚物,苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚。我国成都科技大学也曾用超声方法引发聚乙烯醇与丙烯晴共聚制备了嵌段共聚物,聚丙烯酰胺与聚氧化乙烯形成的嵌段共聚物和聚醋酸乙烯与聚氧化乙烯形成的接枝共聚物等^[16]。以上不少共聚物用常规化学方法难以制备,超声方法为合成上述产物提供一条新的途径。

3. 声电化学^[17]

超声在电镀方面的应用研究在 50 年代已有报导。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。镀镍时在很宽的电流范围内不必严格控制温度也能达到所需的镀层要求。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 20kHz 的超声振动,结果其微硬度增加 10%,镀层晶粒变细而光亮^[18]。

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。例如 polythiophene 薄膜的电沉积,用一般方法电流超过 5mA cm^{-2} 沉积时薄膜变脆,加超声沉积后性能明显改善,电流超过 10mA cm^{-2} 时也能达到所需要的薄膜强度^[19]。

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。

四、超声在化工中的应用

1. 固体粉碎、分散。

如前述,超声空化能破碎悬浮在液体中的固体颗粒,使粉末分散在液体中。例如用于石墨粉碎,云母及高岭土剥片,用于磁盘、带氧化铁粉的分散。处理陶瓷浆液时能提高成品的密度,改善性能等等。

2. 萃取。

能缩短萃取时间,例如提取环境样品中的苯并芘时比用常规方法快 30 倍以上^[20]。

3. 消泡沫。

在饮料和制药工业中,超声消泡沫不需要加消泡剂。强超声通过空气直接辐射到液体表面,无机械接触。

4. 除气。

溶于液体中的气体在声场作用下振动、生长并聚成大的气泡上升到液体表面而逸出。可用于照相乳液除气,熔融金属、玻璃等的除气以减少凝固时形成的孔隙。

5. 超声雾化。

超声雾化液体可以得到均匀而大小可控的雾滴。在吸入治疗,环境增湿、调湿,制造固体粉末及燃油雾化燃烧等方面已得到应用。

6. 乳化。

超声乳化的主要优点是不用或少用表面活性剂。在饮料、制药、化妆品工业及油水乳化改善燃烧等方面已得到应用,有着广阔的应用前景。

以上讨论都是在低频强超声在液体中引起空化时的化学反应和应用。通过测量高频率(0.5—10MHz)超声在液体中的传播速度、衰减和散射等可以用来测量分析混合液体的组分、浓度和分散相的粒度等等。是一种没有运动部件、非侵入式的新分析手段。

五、超声设备和声化学反应器

早期(六十年代)的声化学实验大部分是在商用超声清洗槽内进行,其声强一般低于 1W/cm^2 。七十年代开始在高声强条件下进行,声强为几十 W/cm^2 ,大部分也是采用现成的产品如超声细胞破碎机,几乎没有为进行声化学实验的专用设备。这些设备共同存在的问题是没有声学量的指示,特别是声功率或声强的指示。所以有不少发表的实验结果不能重复,不能相互比较。近年来许多研究者虽然设计了各种各样的声化学反应器的实验装置,但大多只从化学反应条件考虑,在处理介质中的声场,声能密度仍然不清楚。最近 T. J. Mason 等人^[21]用量热法通过测量介质中的温升速率来计算声功率及声能密度,使定量工作前进一步,但使用有局限性。声参数的测量是今后要解决的重要问题之一。

目前声化学开始有少量工业规模的应用,已出现功率 10kW ,每小时可处理几千加仑的设备,但是如何合理设计声化学反应器,提高处理效率是推动工业应用要解决的另一个重要课题。

六、结 语

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的一种独特的

相互作用。声能引发、促进和控制化学反应且具有许多特点:在某些情况下能缩短反应诱导时间,减少某些经典反应步骤,加速反应过程,提高反应产率,避免某些副反应产生,降低反应条件以及进行一些用传统方法难以实现的合成反应。综前所述,声化学在化学各领域内的研究非常活跃,并在研究和应用方面都取得了许多成果。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。对化工过程的变革产生了积极的影响,有可能成为一种安全、价廉的生产方法,使传统工业焕然一新。

声化学效应的主要机理是声空化。声空化的形成、状态及强度与声参数、介质的物理化学性质以及周围环境有关,如何充分利用声能,正确设计声化学反应器,提高处理效果,必须进一步了解声空化现象及其对物质的作用机理;必须研制适用于实验室及工业生产规模的方便而价廉的超声设备,以促进工业应用。这就需要化学工作者,声学和电子技术工作者的通力合作和共同努力才能得到更快的发展。

参 考 文 献

- [1] Richards, W. T. and Loomis, A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**(1927), 3086.
- [2] *Ultrasonics*, **25**(1987), Special Issue: Sonochemistry Symposium.
- [3] *Ultrasonics*, **28**(1990), Special Issue: Sonochemistry Symposium of the International Chemical Congress of Pacific Basin Societies.
- [4] Mason, T. J. and Lorimer, J. P., *Sonochemistry: theory, applications and use of ultrasound in chemistry*, Halsted Press, 1988.
- [5] Suslick, K. S., *Ultrasonics*, **28**(1990), 279.
- [6] Suslick, K. S., Doktycz, S. J. and Flint, E. B., *Ultrasonics*, **28**(1990), 280—289.
- [7] 应崇福主编,超声学,科学出版社 1990 年, 507—513.
- [8] Lindsey, J. and Mason, T. J., *Chem. Soc. Rev.*, **16**(1987), 275.
- [9] Suslick, K. S. and Casadonte, D. J., *Chemtech*, **5**(1989), 261.
- [10] Lorimer, J. P. and Mason, T. M., *Ultrasonics*, **25**(1987), 23.
- [11] Lindley, J., Mason, T. J. and Lorimer, J. P., *Ultrasonics*, **25**(1987), 45.
- [12] Hon, B. H. and Boudjouk, P., *Organometallics*, **14**(1983), 1464.
- [13] Sprich, J. P. and Lewandos, G. S., *Inorg. Chem. Acta*, **76**(1980), 7926.
- [14] Lash, T. D. and Berry, D., *J. Chem. Educ.*, **62**(1985), 85.
- [15] Begley, M. J., Puntambekar, S. G. and Wright, A. H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1251**(1987).
- [16] 1988 年全国声学学术会议论文摘要集, 60—61.
- [17] Mason, T. J., Lorimer, J. P. and Walton, D. J., *Ultrasonics*, **28**(1990), 333.
- [18] Namgoong, E. and Chun, J. S., *Thin Solid Films*, **120**(1984), 153—159.
- [19] Osawa, S., Ito, M., Tanaka, K., et al., *Synthetic Metals*, **18**(1987), 145—150.
- [20] 高达治,声学进展, **2**(1982), 16—17.
- [21] Mason, T. J., Lorimer, J. P. and Bates, D. M., *Ultrasonics*, **30**(1992), 40—42.

敬告作者、读者

一、本刊将收取发表费 根据上级有关文件精神,现将收取发表费的暂行办法通知如下:

1. 收取发表费范围仅限于论著性文章;评论性、综合性、知识性和消息性文章不收取发表费。
2. 发表费由作者所在单位从科研费中支付。确有困难者,可申请减免或采取其他变通办法,收取发表费后,作者稿费照付。
3. 本刊论著性文章发表费每页75元(1500 字版面)。
4. 本办法自公布之日起施行。

二、继续开展广告业务 欢迎企业、科研单位等在本刊刊登广告,价格优惠。具体事宜请来函或来电联系。编辑部地址:北京海淀区中关村路 17 号,邮政编码:100080 电话:255.8005

本刊启 92.11