

文章编号: 1004—7964(2001)03—0018—05

声空化——声化学反应的主动动力

孙丹红, 石 碧

(四川大学皮革化学与工程系教育部重点实验室 四川 成都 610065)

摘 要: 本文介绍了产生超声效应的几种物理机制, 其中最重要的是空化机制, 阐述了影响声空化的物理因素及声化学反应的几种类型, 同时介绍了超声技术应用的新进展。

关键词: 声空化; 化学反应

中图分类号: O 426

文献标识码: B

在功率超声的技术领域, 超声波总是作为一种能量形式。人们以功率超声作用于某种媒质时, 其目的在于通过超声与媒质之间的某种相互作用机制, 使后者的结构、功能或状态发生变化, 即产生人们所期望的某种超声效应。

1 产生超声效应的几种物理机制^[1, 2]

超声波振动是一种物理过程, 因此从物理学的观点来揭示与表述它与媒质相互作用机制是很自然的。通常把这些作用机制归结为力学的、热学的及空化三种。

1.1 力学机制

声场是传声媒质中机械扰动的空间分布。为了描述这种机械扰动, 可以选用各种与应力、应变或与扰动有关的力学参量, 如压力、张力、切应力、膨胀、压缩、速度和加速度等。在某些情况下, 超声效应的发生即是与一个或多个这样的力学参量有关, 这时即把产生这种超声效应的物理原因归结为力学机制。

如超声频率为 20KHz, 位移幅值为 $20\mu\text{m}$, 则由声学原理可求得相应的振动速度与加速度幅值分别为 2.5m/s 和 $3.2 \times 10^5\text{m/s}^2 \approx 3.2 \times 10^4g$ (g 为地球的重力加速度), 表明此时媒质质点的最大加速度为重力加速度的 3.2 万倍。这会大大增加化学反应中的传质效果。

1.2 热学机制

超声波在媒质传播过程中, 其振动能量不断地被媒质吸收转变成热能而使自身温度升高, 如果与此同时声波还导致该媒质产生某种效应, 而且倘若用其它加热办法获得同样温升并重显同样效应时, 那么我们就有理由说, 产生该超声效应的原因是热学机制。

热学机制对于声化学反应没有什么积极意义, 因为反应媒质的温升会减弱其中的空化强度, 故而在声化学反应过程中常常要采取一定的防止温升的措施。但是, 在超声医学中, 热学机制则是超声理疗和热疗的重要物理基础。

1.3 空化机制

在一些情况下, 超声效应的产生则要与空化机制相联系, 声空化是指在声波作用下, 存在于液体中的微小气泡(空穴)所发生的一系列动力学过程: 振荡、扩大、收缩乃至崩溃。当超声效应的产生是与空化活动相联系时, 便可检测伴随空化所发生的某些现象, 如化学反应、发光、次谐波及噪声等等。

理论估算及对声化学反应速度的实际研究表明, 瞬态空化泡崩溃时, 形成局部热点(hot spot), 其温度(T_{\max})可高达 5000k 以上(相当于太阳表面的温度), 温度变化率达 10^9k/s ; 压力可高达数百乃至上千个大气压(相当于大洋深海沟处的压力)。

瞬态空化伴随发生的高温可导致自由基(free radical)的形成及声致发光(sonoluminescence)的发射; 而高压的释放, 将在液体中形成强大的冲击波(均相)或高速($> 110\text{m/s}$)射流(非均相)。瞬态空化正是以这种特殊的能量形式加速化学反应、启通新的化学反应通道的。

因此, 声空化是许多功率超声应用的物理基础, 特别是声化学反应的主动动力。声空化现象本身包括核化、空化引发、空化泡动力行为及空化效应等一系列复杂的瞬变过程。

2 影响声空化的物理因素

声空化现象涉及到诸如液体、气泡、声场及环境等多方面条件因素, 因此反映这些条件的许多有关物理参数都会影响到空化过程。

2.1 液体若干物理参数的影响

2.1.1 粘滞系数(η)

为了在液体中形成空穴, 要求在声控膨胀相中产生的负压值能足以克服液体内部引力(包括环境压力), 因此, 粘滞性大的液体中空化较难发生。

2.1.2 蒸汽压(P_v)

液体的蒸汽压力, 将使空化强度减弱。

2.1.3 温度

温度升高将使液体的表面张力系数 σ 及粘滞系数 η 下降, 使空化易于发生; 但是由于温度升高, P_v 将增大, 从而会使空化强度减弱。因此, 在声化学处理中, 为得到较大的空

化强度,通常力求在较低温度下进行,而且选用蒸汽压较低的液体。

2.1.4 液体中的含气

气体的比热越大,空化强度越高,因此使用单原子气体,比使用双原子气体要好。

此外,严格来讲,还应考虑到气体的溶解度及其导热系数对空化的影响。溶解度大,空化泡内气体增多,会“缓冲”空化强度,而气体的导热系数大,在空化过程将会削弱空化泡内的热量积累,从而导致空化强度下降。

2.2 声场参数的影响

2.2.1 声波频率(f)

大量实验研究表明,随着频率升高,声空化过程变得难以发生。这种现象可作如下定性解释: f 增高,声波膨胀相的时间相应变短(如 $f=20\text{KHz}$,其膨胀相时间为 $25\mu\text{s}$;如 $f=20\text{MHz}$,其膨胀相时间只有 25ns);空化核来不及增长到可产生效应的空化泡,或者即便空化泡可以形成,但由于压缩相时间变短,空化泡可能来不及收缩更发生崩溃。当然,为使在较高声频下产生变化,可以提高声强。

2.2.2 声强

一般来说,在声空化阈值声强以上,提高声强会使声化学反应产量增加,但提高声强有一定的界限,超过了这个界限,空化泡在声波的膨胀相内可能增长过大,以致它在声波的压缩相内来不及发生崩溃,从而使声化学产额趋于饱和甚至会下降。

此外,声强增大,声空化增强,遂使声散射衰减增大;同时,声强增大,非线性引起的附加声空衰减亦随之增大,这都不利于声化学反应产额的提高。

2.2.3 声辐照时间

有人曾用高额(820KHz)和低频(28KHz)超声波,采取不同的声化学检测方法来研究声化学反应产额与声辐照时间的关系。发现在一定的时间范围(如 10min)内,声化学反应产额均与辐照时间大体上成正比增长。

2.2.4 声波波形

研究表明,在进行声化学反应时,利用混响声场要比行波声场有效得多,即在同样的超声能量输入条件下,可取得高得多的化学产额。当使用脉冲超声波时,为使稳定的混响声场得以建立,以期获得高的声化学产额,应使脉冲宽度达到足够的宽。

2.3 环境压力的影响

当增大外部环境压力,势必导致声空化的阈值增高和空化强度加剧。也就是说,作用在空化核的环境压力增大,那么为抵消它而诱发空化泡起动的负声压值必然亦随之增大,即空化阈值增高。此外,环境压力增大,使(a)式中的总压力 P_m 增大,遂使空化泡崩溃瞬间所能达到最大温度与压力(T_{max} 与 P_{max})值增高,即空化强度增大。

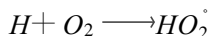
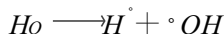
3 几种类型的声化学反应过程^[3,4]

瞬态空化泡内爆时释放出的巨大能量是引超声化学反应主动力。伴随空化泡内爆所

产生的机械效应与化学效应发生在三个不同的空间, 即(a)在空化泡内部, 此时空化泡本身犹如是一个高温高压反应器。(b)在紧靠空泡壁周围的液体中, (c)更外层一些的内爆气泡附近的液体, 冲击波将使该区域内液体产生巨大的切应力。

3.1 增相反应

在实际声空化发生的情况下, 空化泡在声波负压相内形成, 来自其周围溶剂或易挥发的试剂蒸气遂进入其中。当空化泡在一个声波正压相发生内爆时, 泡内蒸汽被剧烈地绝热压缩, 从而产生异乎寻常的高温高压, 在这种极端条件下, 溶剂和试剂的结构被破坏, 随之产生具有反应活性的自由基或碳烯。如果声辐照的是水媒质, 那么空化泡崩溃时形成的特殊条件足以使 O—H 键断裂, 形成自由基, 并进而形成氧与过氧化氢, 反应如下:



溶于水中的任何试剂, 都可能与声空化产生的活性自由基和过氧化氢进行反应。

空化泡内爆时产生的冲击波亦可破坏溶剂结构, 并通过改变活性元素的溶剂化作用而影响其反应活性。如在酒精水溶液中超声空化引发的 2-氢-2 甲基丙烷反应如下:



大量研究表明, 随着媒质的温度升高, 声空化的化学效应减小, 即温度增高, 泡内的蒸汽压增大, 从而使空化的崩溃过程变得缓各。

3.2 有固/液交界面参予的非均相反应

这类反应分二种, 其一是固相本身是反应物, 它在反应过程中被不断消耗; 其二为固相(通常是金属)只作为催化剂。

3.2.1 固相作为反应物

早期超声在化学中的典型应用, 是透发和增强金属有机反应, 如:



使用超声处理方法只需 4min 即可诱发反应, 而通常要用几小时才行, 也完全避免了使用化学活化剂。

对于声空化之所以能加速化学反应, 可做如下解释, 空化泡内爆时产生的冲击波腐蚀了金属表面, 使新鲜的表面暴露给试剂, 参与反应的表面积增大。

3.2.2 催化反应

一个广为熟知的催化反应是给不饱和物加氢——氢化作用。研究发现, 通过使用载钯炭和低功率超声作用分解联氨, 可以促进氢化作用。

3.3 有液/液交界面参予的非均相反应

在含水有机混合液中, 只有在交界区域内, 溶于不同相的试剂之间才可能发生反应。

在这种情况下, 合成化学家们总是要使用相转移催化剂(PTC), 使试剂从一相转移到另一相时。但使用 PTC 有两大缺点, 其一是 PTC 本身价格昂贵, 其二 PTC 本身还隐含危险性, 主会将化学试剂催化转移至人体组织中, 而使用功率超声处理, 不仅能增强反应活性, 甚至可以完全避免使用 PTC。超声处理可产生特别精细的乳状液, 其结果是使两种液体的交界面大为增加, 从使溶于不同液体中的试剂间的反应活性急剧增大。此外, 超声处理还有一个特点, 就是它可以使被处理的乳液不断地受到机械扰动, 从而亦增加不同相之间的转移。

综上所述, 声空化释放的巨大能量是引起声化学反应的主动动力。

[参 考 文 献]

- [1] 袁易全主编. 近代超声原理与应用[M] . 南京: 南京大学出版社, 1994.
- [2] 冯若、李化茂编著. 化学及其应用[M] . 合肥: 安徽科学技术出版社, 1992.
- [3] 同济大学声学研究主编. 超声工业测量技术[M] . 上海: 上海人民出版社, 1999.
- [4] T. J. Mason and J. P. Lorimer, Sonochemistry Theory, Applications and uses of Ultrasound in Chemistry [M] . New York. Ellis Horwood Limited, 1988.

(上接第 17 页)

Preparation and Application of Protein Tanning Agent

WANG Kun—yu, PAN Zhi—juan, YIN Hong—lei

(The Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education,
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The utilization of chrome sludge is discussed in this paper. Collagen hydrolysates are extracted by treating chrome sludge with sodium hydroxide and enzyme. And the obtained collagen hydrolysates are modified by formaldehyde to get protein tanning agent. The result of experiments has shown that when collagen hydrolysates are modified by 12% formaldehyde(based on collagen), the Ts of wet white, which is tanned with this tanning agent, can reach 85℃. Fullness and softness of resultant leather are good.

Key words: chrome shavings; collagen hydrolysates; formaldehyde; modification