

超音波對溶液裏高分子的裂解作用

吳人潔

(中國科學院化學研究所)

(一) 概 述

超音波的物理性質基本上是和音波相同的，但其頻率高於聲音的頻率(20 千週以上)。它具有使膠體凝聚、解膠、並且能使高聚物裂解等等作用。最早發現超音波有裂解高聚物的作用是 Szalay (1933), 此後相繼有很多人進行這方面的工作，他們的研究對象都是蛋白質和澱粉等。

Schmid. (1938) 及其同工作者開始研究一系列合成高聚物溶液在超音波場中的裂解過程，以及其他因素如溫度、壓力、溶劑等等對裂解過程的影響^[1]。圖 1 就是他用三種不同平均分子量的聚苯乙烯分級樣品的甲苯溶液，在超音波處理下得到的典型裂解速率圖。縱軸是用黏度法測定的平均分子量，橫軸是時間。由圖所示我們可以看到在開始的時候分子量很快降低，以後逐步緩慢，一定時間後達到某分子量值；隨時間增加而保持這個分子量不再變化，也就說明裂解過程不再繼續。同時我們

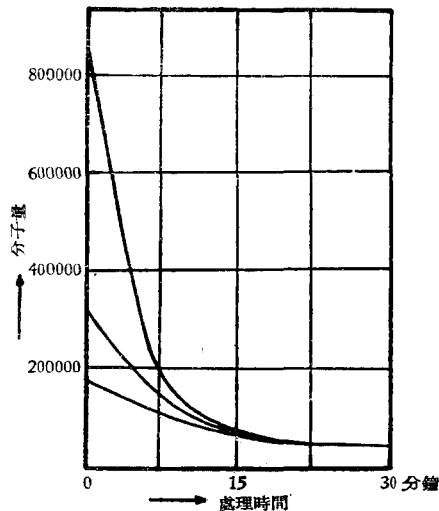


圖 1. 三種不同分子量的聚苯乙烯樣品的超音波裂解圖

也看到這三種不同分子量的樣品最後都趨近於這個不變的分子量。換言之，不論裂解前的某種高聚物分子量大小如何，在相同外加條件下，裂解到某一定分子量時就停止裂解作用。同時必須指出比這某一分子量更小的這種樣品是不產生裂解作用的。因此超音波裂解作用和其他裂解作用所不同的地方就是不能裂解到單體，而其他裂解(如熱裂解等)往往在一開始就有單體出現。

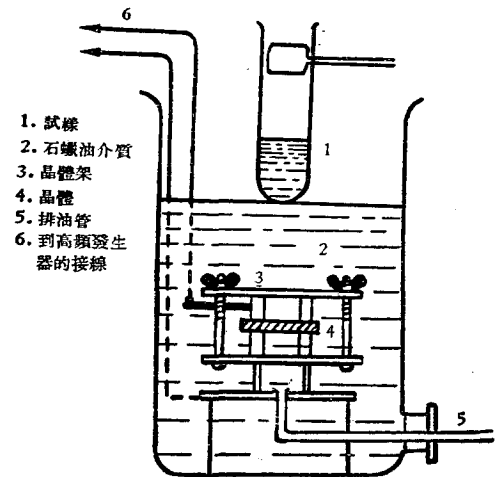


圖 2. 超音波裂解實驗裝置圖

1951 年以後，Jellinek 和他的同工作者也開始了系統的研究溶液中高聚物的超音波裂解作用的工作，並在理論上充實了很多^[2]。所用的實驗裝置如圖 2 所示。由電子管高頻振盪器產生高頻交變電壓(頻率一般為 100 千週—5 兆週範圍)加到石英晶體上，由於晶體的壓電效應，產生高頻的機械振動，成為聲波振源；再把發生的縱波藉石蠟油的介質傳送到放置研究體系的試管中去。試管放在油液介質的液面上具有最大的裂解效率。

(二)各種因素對超音波裂解作用的影響

1. 溫度影響：—超音波裂解過程中，如果增加研究系統的溫度，則裂解過程中除了超音波裂解外還伴隨着有熱裂解。因此很難區別究竟何種裂解起主導作用。Schmid 等用硝化纖維的醋酸丁酯溶液來研究各種溫度的超音波裂解過程。圖 3 為純粹熱裂解速率圖。圖 4 是在各種溫度下的超音波裂解圖。由圖可以說明純粹熱裂解需要較高的溫度及較長的時間，才能夠裂解到

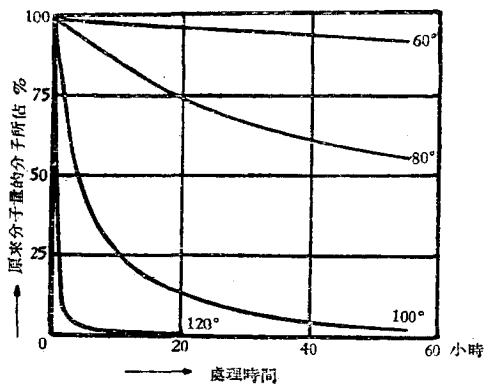


圖 3. 硝化纖維的熱裂解速率圖

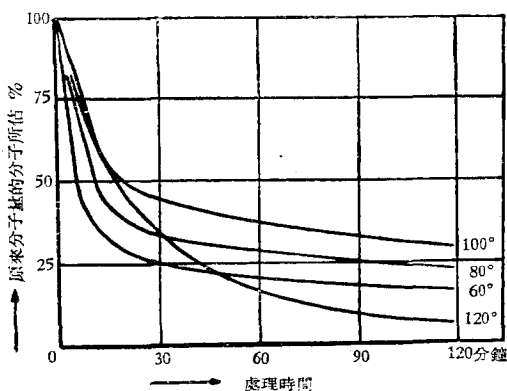


圖 4. 硝化纖維在不同溫度下的超音波裂解速率圖

較小的平均分子量。而超音波裂解隨着溫度上升而速率減低，而且最終分子量亦增高。比較突出的是 120°C 的一根曲線，但事實上這根曲線幾乎完全表示熱裂解的結果。Schmid 等假設這兩種裂解彼此疊加得到圖 5 的結果，在研究超音波裂解時可以由總裂解速率中把熱裂解的成分減去。

2. 溶劑的影響：—溶劑對綫型高分子在溶液中的形態有關。在良溶劑中捲曲的高分子可以鬆開，但在不良溶劑中則捲曲得更緊。Pfleiderer 根據這種現象想研究高聚物在良溶劑或不良溶劑中，進行超音波裂解時有無速率的變化。他用聚苯乙烯為對象，以甲苯為良溶劑，以甲乙酮作不良溶劑。但實驗結果沒有顯著的區別。似乎在不良溶劑中要快一些。Thomas 和 Alexander^[3]在研究硝化纖維的超音波裂解時，亦發現加入不良溶劑對裂解沒有影響。他們指出裂

解主要與高分子的鏈長有關。雖然在不良溶劑中高分子捲曲，但在音波場壓力起伏的影響下，高分子的鏈長和靜態不同，是仍具有相當長度的。

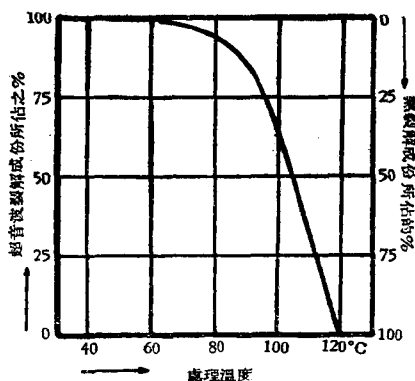
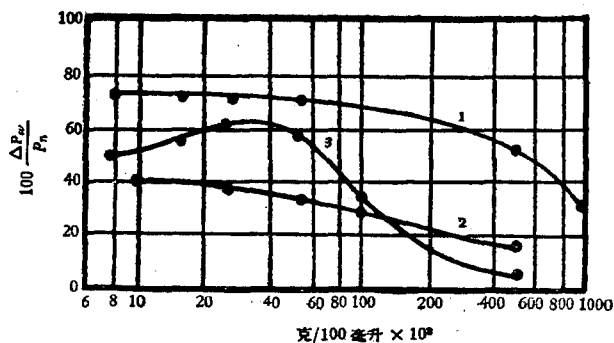


圖 5. 在不同溫度下超音波裂解和熱裂解所佔成分分配圖



1— $P_n=6850$; 2— $P_n=2019$;
3— $P_n=6785$ (在較小功率下裂解)
圖 6. 裂解率與濃度的關係(處理 $\frac{1}{4}$ 小時)

3. 濃度的影響:—Schmid 和 Jellinek 等人都研究過濃度對超音波裂解的影響。Schmid 得到的結果是裂解速率隨濃度的增加而降低。以後 Jellinek 等更提出在低濃度處裂解速率出現一個極大值，如圖 6 曲線 3 所示。曲線 1, 2 在低濃度處也有出現極大值的趨向；並估計高峯應落在更低的濃度區域。因為在低濃度情況用黏度法測定聚合度誤差很大，使曲線無法延展下去。但最近 Thomas 等的實驗結果是裂解作用與濃度無關；即是在比 Jellinek 實驗所用濃度更低的情況裂解率也幾乎不改變。

4. 超音波強度的影響:—Gebert 研究超音波強度與裂解關係時，發現超音波強度愈強則其裂解最終分子量愈低。如果在一種強度下裂解到裂解產物分子量不變時，增加強度可以繼續裂解下去。

5. 超音波頻率的影響:—Schmid 等從實驗中找到超音波頻率和裂解速率的關係。即用較高的頻率裂解速率比低頻率為大，但在更高的頻率時又復減小。Schmid 猜想是由於高分子弛豫機構所產生的結果。圖 7 為聚甲基丙烯酸甲酯的甲苯溶液在 10 千週、176 千週、284 千週三種頻率處理下的裂解結果。10 千週到 287 千週已經包括由於弛豫機構所產生的“反常色散”(不正常的頻率關係)區域。

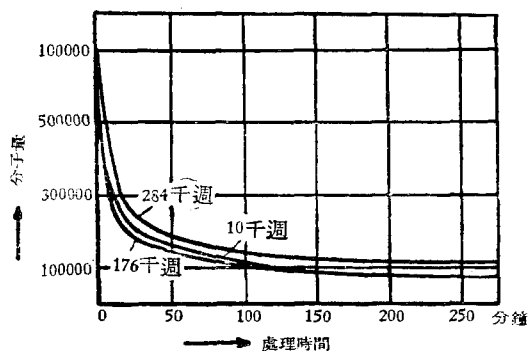


圖 7. 聚甲基丙烯酸甲酯在使用不同超音波頻率時的裂解速率圖

(三) 裂解動力學

超音波裂解的動力學是 Schmid 首先處理的。他假設超音波對聚合度在 P_c 以下的某種高分子就不起裂解作用。由這個基礎可得到以下的微分方程式。

$$\frac{dx}{dt} = k(\bar{P} - \bar{P}_c) \quad (1)$$

此處 $\frac{dx}{dt}$ 是單位體積中由於裂解所發生斷鏈數目隨時間的增量， \bar{P} 為在 t 時間的平均聚合度，

\bar{P}_e 為最終聚合度， k 為速度常數。此式亦可寫成

$$\left(\frac{1}{\tilde{N}_A}\right)\left(\frac{dx}{dt}\right) = k(\bar{P} - \bar{P}_e) \quad (2)$$

\tilde{N}_A 為亞佛加德羅數。此式表示裂解過程中克分子濃度隨時間的增量。

如果原來每升溶液中有 n_0 個高聚物分子，每斷一鏈增加一個新分子，所以在任何時間每升中分子的數目 n 可用下式表示。

$$n = n_0 + x \quad (3)$$

同時

$$n = \frac{\tilde{N}_A C}{\bar{P}} \quad (4)$$

C 為濃度，以單體克分子數/升表示。

$$\bar{P} = \frac{\bar{M}}{M_0}$$

故

$$x = \frac{CM_0\tilde{N}_A}{\bar{M}} - n_0 \quad (5)$$

此處 \bar{M} 為在 t 時間時高聚物平均分子量， M_0 為單體分子量。合併式(2)與(5)：

$$\frac{-d\bar{M}}{dt} = [k\bar{M}^2/CM_0^2][\bar{M} - M_e] \quad (6)$$

積分式(6)得

$$-\frac{M_e}{\bar{M}} - \ln\left(1 - \frac{M_e}{\bar{M}}\right) = \left(\frac{kM_e^2}{CM_0^2}\right)t + C'$$

C' 為積分常數。

圖 8. $-\frac{M_e}{\bar{M}} - \ln\left(1 - \frac{M_e}{\bar{M}}\right)$ 對時間作圖(詳見本文)

以 $-\frac{M_e}{\bar{M}} - \ln\left(1 - \frac{M_e}{\bar{M}}\right)$ 對時間作圖得一直線，斜率為 $\frac{K}{C} P_e^2$ ，圖 8 為 Schmid 用幾種不同分子量的聚苯乙烯樣品的甲苯溶液所得到的結果，都成直線，而且斜率都相近。因此近似的說 $\frac{K}{C}$ 是一個常數。

Schmid 裂解動力學方程的缺點是在他引用的平均分子量中，沒有嚴格的區分究竟是數均或重均分子量。以後 Jellinek 等參照了 Schmid 的理論，並且引用了 Simha 用統計方法得到的普遍裂解微分方程。Simha 的一系列微分方程如下所示：

首先考慮某聚合度為 n 的高分子，他的裂解速率的微分方程應為

$$\frac{dN_n}{dt} = -\sum_{i=1}^{n-1} k_i^{(n)} \cdot N_n$$

此處 N_n 為單位體積中聚合度為 n 的高聚物分子數目，則 $\frac{dN_n}{dt}$ 表示聚合度為 n 的高聚物分子隨時間的增量。(實際上 N_n 分子是在逐漸減少的，所以式的右方用負號表示。) $k_i^{(n)}$ 為裂斷聚合度為 n 的高分子鏈中第 i 個鏈節的幾率。因此 $\sum_{i=1}^{n-1} k_i^{(n)}$ 表聚合度為 n 的高分子所有鏈節裂斷幾率的總和，即該分子總的裂解幾率。

同理對於聚合度為 $n-1$ 的分子裂解速率的微分方程可以用下式表示

$$\frac{dN_{n-1}}{dt} = (k_1^{(n)} + k_{n-1}^{(n)})N_n - \sum_{i=1}^{n-2} k_i^{(n-1)} \cdot N_{n-1}$$

右方第一項中 $k_1^{(n)}$, $k_{n-1}^{(n)}$ 是聚合度為 n 的高分子裂解第一個鏈節和第 $(n-1)$ 個鏈節的幾率。因為 n 高分子裂斷這兩個鏈節的其中一個以後就形成 $(n-1)$ 分子。即在 $(n-1)$ 高分子裂解減少的過程中又額外增加了這種分子。所以必需減除這些額外的增加。

因此對聚合度為 j 的高分子裂解速率的微分方程是：

$$\frac{dN_j}{dt} = (k_{n-j}^{(n)} + k_j^{(n)})N_n + (k_{n-j-1}^{(n-1)} + k_j^{(n-1)})N_{n-1} + \dots + (k_1^{(j+1)} + k_j^{(j+1)})N_{j+1} - \sum_{i=1}^{j-1} k_i^{(j)}N_j$$

依此類推，可以對各種聚合度的分子作一個清算。這一系列微分方程適用於任何裂解過程，但是它的通解是非常複雜的。

Jellinek 和他的同工作者用了一些假設，近似地把上面的一系列微分方程組加以簡化。他的假設是在高分子中比某一定鏈長 e 更長的所有鏈的裂解幾率相同，而比 e 更短的鏈的裂解幾率為零。即

$$k_n = k_{n-1}, \dots, k_{e+1} = k; \quad k_e = k_{e-1}, \dots, k_2 = 0$$

這樣就可得到較簡單的結果。

他們用了重量平均聚合度 \bar{P}_w 為 1975 的聚苯乙烯分級樣品的甲苯溶液來作裂解實驗，同時又從上述理論來計算，結果與實驗定性地符合。圖 9 為實驗結果所得到的分子量分佈圖。圖 10 是由理論計算出來的。曲綫 1 為未經過超音波裂解的樣品。曲綫 2, 3, 4 分別為超音波處理 3, 6, 9 小時後的分子量分佈圖，由圖可以看到處理時間愈長，則分子量分佈愈狹，即高聚物的聚合度愈趨向某一定聚合度 P_e 。

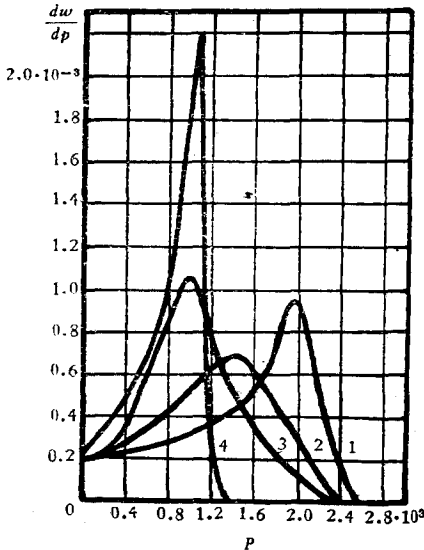


圖 9. 實驗得出的裂解後聚苯乙烯樣品分佈圖分子量
曲綫 1, 2, 3, 4 見本文

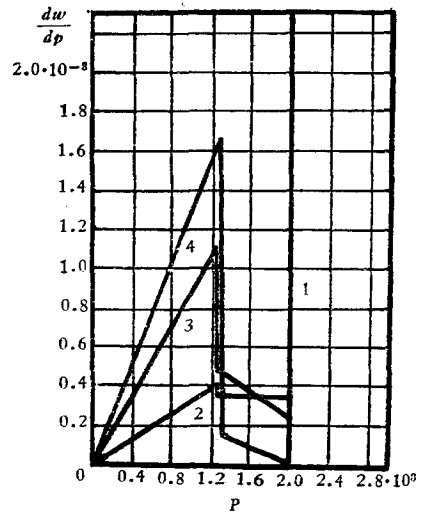


圖 10. 裂解後聚苯乙烯樣品的分子量分佈理論曲綫
曲綫 1, 2, 3, 4 見本文

(四) 裂 解 歷 程

關於裂解歷程曾經有很多假設，Schmid 及其同工作者也曾發表過幾種假設，但都因為找不到確切的實驗和理論的印證而被否定。前一階段 Schmid 認為可能性較大的假設是由於高分子在溶液中的膠架和溶劑間所產生的內摩擦力，把高分子鏈拉斷。他從超音波場強來估計所產生的摩擦力是大於高分子中 C—C 鍵結合力的。他設想高分子在溶液中形成包含溶劑的膠架，在

超音波場中膠架得到的加速度與溶劑所得到的不同，因此由於運動的相位不同，在膠架中的溶劑要從高分子鏈的骨架中分離出來，這種相對運動所產生的內摩擦力把高分子拉斷。並且把這個假設和濃度的關係連繫起來，在濃度大的情況膠架的骨架較為堅固，因此可以帶着溶劑一齊移動，所以裂解率低；而在濃度低時不容易形成膠架也同樣減低裂解率，所以在裂解率和濃度的關係上出現一個高峯。

不久 Weisler 等從實驗得到結論，認為裂解作用主要是由於超音波場內所產生的空腔效應 (Cavitation) 所引起的。所謂空腔效應就是超音波在溶液中產生了波腹波節，因此使溶入溶液的氣體核處在各個不同的壓力下被壓縮崩潰或擴張成孔，產生很大的壓力起伏。Weisler 指出這種力的起伏是產生裂解的原動力。Schmid 也曾研究過關於空腔效應與裂解的關係，他把溶液處在 15 大氣壓下進行裂解，目的使之在外加壓力下溶液不能發生空腔效應，但是他的實驗結果仍有裂解發生，他用這個實驗來論證裂解作用主要並非由於空腔效應所產生的。但是 Weisler 重覆他的實驗，把預先經過驅除氣體的溶液，在 15 大氣壓的流體壓力下進行超音波裂解。結果是既不發生空腔效應亦不產生裂解作用，同時沒有經過除氣手續的溶液仍有裂解作用產生；如圖 11 所示。他指出 Schmid 實驗因為忽略了由於增加壓力即增加氣體的溶解度，亦增加了溶入氣體的核空腔內壓力。因此雖然加上了 15 大氣壓，仍可以產生空腔效應而有裂解作用。最近 Thomas^[3] 在研究溫度和溶劑對硝化纖維的超音波裂解作用時亦觀察到在較高溫度時裂解作用隨着空腔效應的消失而停止。他並指出在高達一定溫度時，溶劑的蒸氣壓已經很大，足夠迅速的瓦解形成的氣泡，因此不能發生空腔效應。這又給予裂解歷程是與空腔效應有關的又一有力證明。

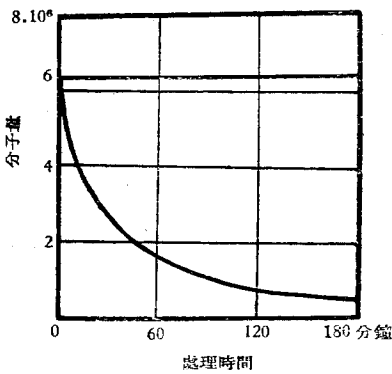


圖 11. 在 15 大氣壓壓力下進行的超音波裂解速率圖

結果仍有裂解發生，他用這個實驗來論證裂解作用主要並非由於空腔效應所產生的。但是 Weisler 重覆他的實驗，把預先經過驅除氣體的溶液，在 15 大氣壓的流體壓力下進行超音波裂解。結果是既不發生空腔效應亦不產生裂解作用，同時沒有經過除氣手續的溶液仍有裂解作用產生；如圖 11 所示。他指出 Schmid 實驗因為忽略了由於增加壓力即增加氣體的溶解度，亦增加了溶入氣體的核空腔內壓力。因此雖然加上了 15 大氣壓，仍可以產生空腔效應而有裂解作用。最近 Thomas^[3] 在研究溫度和溶劑對硝化纖維的超音波裂解作用時亦觀察到在較高溫度時裂解作用隨着空腔效應的消失而停止。他並指出在高達一定溫度時，溶劑的蒸氣壓已經很大，足夠迅速的瓦解形成的氣泡，因此不能發生空腔效應。這又給予裂解歷程是與空腔效應有關的又一有力證明。

這又給予裂解歷程是與空腔效應有關的又一有力證明。

Jellinek 等根據 Weisler 實驗的結論並參考了 Noltingk 和 Neppiras 的超音波空腔效應的理論，進一步的來研究裂解歷程。他們首先討論了裂解溶液中各種溶入的氣體的溶解度和空腔效應的關係。裂解溶液中一般原來存在着某種氣體的氣核（大都是空氣）。當溶入另一種氣體時，新的氣體將滲入原有氣體的氣核內把原有氣體排出。如果新氣體的溶解度大，則滲入的速度比排出的速度快，氣核將逐漸脹大而消失。按照 Noltingk 的理論，氣核大小在一定範圍內才發生空腔效應，因為氣泡太大，故音波場的壓力不能使之壓縮瓦解，氣泡太小則產生的壓力起伏不大。表 1 是聚苯乙烯的甲苯溶液在各種溶入氣體情況下的超音波裂解率。（用黏度變化的百分率表示。）表 2 是各種氣體的溶解度。很明顯的，氣體的溶解度愈大，裂解率愈低。也說明氣

表 1 各種溶入氣體對聚苯乙烯裂解率的影響

（裂解率用 20 分鐘後黏度變化的百分比 $\frac{\Delta[\eta]_{t=20 \text{ 分}}}{[\eta]_{t=0}} \times 10^2$ 表示）

溶入氣體	空氣	N ₂	O ₂	A	CO ₂	SO ₂	NH ₃
裂解率	47.5	43.0	42.5	33.7	8.3	5.0	12.7

* $\Delta[\eta]_{t=20 \text{ 分}}$ 為 20 分鐘前後黏度的變化。

表 2 各種氣體 20°C 時在苯中的溶解度(用 Ostwald 溶解度係數表示)

溶入氣體	空氣	N ₂	O ₂	A	CO ₂	SO ₂	NH ₃
溶解度	0.140	0.104	0.219	0.237	2.37	88	9.98

體的溶解度與空腔效應和裂解速率有着很重要的關係。

當氣核小泡被壓縮的瞬間有如絕熱壓縮。在泡內的氣體可升到很高的溫度，按照 Noltingk 理論中的關係式

$$T_0 R_m^{3(\gamma-1)} = T R^{3(\gamma-1)}$$

式中 R_m 為氣泡原來半徑， R 為壓縮一定程度時的半徑， $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ 即定壓定容熱容比， T_0 為氣體

原來溫度， T 為壓縮後的溫度。如果令 $\frac{R_m}{R} = 2.7$ ，則 $T = 811^\circ\text{K}$ ；令 $\frac{R_m}{R} = 33.3$ ，則 $T = 10000^\circ\text{K}$

但事實上不可能達到如此高溫。因為有大部分熱量要傳入外面的液體中去。雖然如此但仍被認為所發生的高溫足以產生熱裂解作用。為了企圖證實這一點，Melville 和 Murrey 用甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈的 40:1, 441:1 兩種不同比例的共聚物和聚甲基丙烯酸甲酯一齊來做超音波裂解實驗，由於在共聚物中甲基丙烯酸甲酯與丙烯腈相聯結的鍵在熱處理時極容易斷裂。因此估計 40:1 的一種樣品的裂解率最高。但實驗結果三種樣品裂解率很接近。其次在熱裂解過程中如有氧氣存在，裂解速率要加快，但按照表 1 的結果溶入氧和溶入氮氣的結果幾乎一樣。再按 Noltingk 的關係式來看，雙原子氣體的壓縮比要較單原子氣體小得多，因此單原子氣體壓縮後溫度也要高得多。但按表 1 所示溶入氮氣(雙原子)和氫氣(單原子)的結果是相近的，而溶入氮氣的結果反稍高一些。因此由於氣泡絕熱壓縮發生熱量而產生裂解的假設不能成立。

另一種假設是裂解由於機械力的作用，在 Noltingk 理論中有討論壓縮速度的部分，顯然速度是和力有關的。如果初步假設裂解率與壓縮速度有一定的正比關係，再從 Noltingk 理論得到

$$\frac{\text{單原子分子氣體的最大壓縮速度}}{\text{雙原子分子氣體的最大壓縮速度}} = 0.7.$$

從表 1 得到溶入氫氣的溶液裂解率為 33.7 溶入氮氣的為 43，兩者之比為 0.78 與上述 0.7 的結果相近，當然這個比較是極粗糙的，然而機械力的假設是比較可能的。

如果假定是由於機械力的作用，那麼究竟是由何種形式的力呢？現在有兩種並存的假想模型。如圖 12 所示第一種模型是氣泡位於高分子鏈的末端，由於氣泡急劇崩潰時溶劑分子對高分子產生了摩擦力；第二種模型是氣泡位於高分子的中間，在氣泡崩潰時溶劑分子對高分子產生了衝擊力。關於這種假設模型的可能性，Jellinek 作了一個估計。按照 Stoke 定律，圓球體在液體中所受到的摩擦力是

$$f = 6\pi\eta r u$$

式中 f 為摩擦力， η 為溶液黏度， r 為圓球體半徑， u 為球體運動速度。而一個高分子鏈可視為 P_n 個相當圓球的鏈節組成，因此可以近似的把上式寫成

$$f = P_n \pi \eta r u$$

對一般高分子來說 P_n 大約為 10^3 數量級， r 約為 3×10^{-8} 厘米， η 為 6.2×10^{-3} c.g.s. 單位，並按照 Noltingk 理論 u 應為 3×10^2 厘米/秒，故

$$f \approx 3.2 \times 10^{-3} \text{ 達因}$$

按 Boer 的計算，拉斷一個 C—C 鍵要 5.6×10^{-4} 達因的力。如果假設所有的摩擦力大部分都作用在一個鍵上，則有可能拉斷高分子的。

總的來說關於超音波裂解歷程到目前還沒有能够很清楚的了解，同時對一些現象例如裂解到一定分子量後就不再繼續進行的原因，也未能得到解釋。這許多方面都尚待今後的努力。

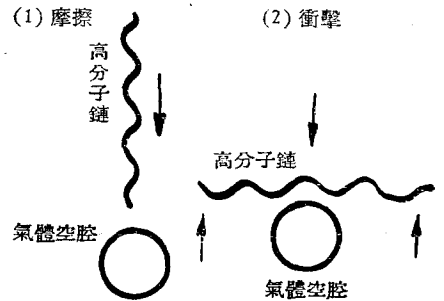


圖 12. 兩種假想受力的模型

參 考 文 獻

- [1] G. Wilke, K. Altenberg, *Plaste und Kautschuk*, **3**, 219 (1956); **3**, 257 (1956).
- [2] H.H.G. Jellinek, G. White, *J. Polymer Sci.*, **6**, 745 (1951); **6**, 757 (1951); **7**, 21 (1951); **7**, 33 (1951).
H.W.W. Brett, H.H.G. Jellinek, *J. Polymer Sci.*, **13**, 441 (1954).
H.H.G. Jellinek, *Degradation of vinyl polymers*. page 240.
- [3] B. B. Thomas, W. J. Alexander, *J. Polymer Sci.*, **24**, 285 (1957).