

——他們放假時間長，上課時間短。他們在假期中遍覽群籍，跑圖書館，走實驗室，上課時忙著聽演講、辯論、聊天、孕育新的觀念。在這個傳統之下，圖書館比家還重要；在這個傳統之下，一代又一代的諾貝爾獎誕生了。

「最後我要說，我們圖書館不僅屬於本校師生，而且也對中部甚至全國醫藥界開放。不管那一所醫學院畢業的同學，凡是誠心來查資

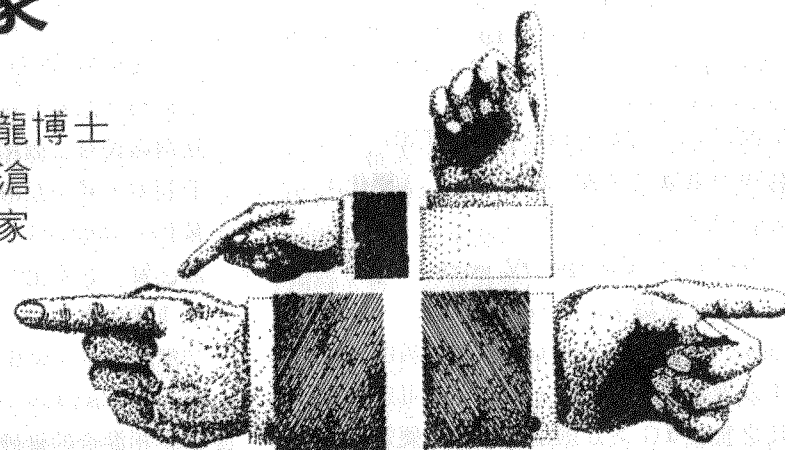
料，切磋問題的，我們絕對沒有門戶之見，盡量的提供服務，以發揮我們圖書館的最高效能。」

當兩個人笑談地走出藥圃，它又恢復了寂靜。

陽光還是普照著大地，南風依然拂拂，書城裡飄香陣陣。

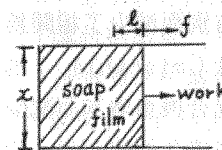
界面現象

講演：陳瑞龍博士
整理：李世滄
校正：顧杖家



界面 (interface) 簡言之即是兩個不混合之相 (phase) 其間的接觸面，若其中有一相為氣體時可稱之為表面 (surface)。相乃是一物理上，化學上很均勻之物系。雖然分子間吸力強弱可因在一特定溫度及壓力下而區分為固體、液體或氣體。但於同一體系中有兩種不同之物質時，可由其物性，化性上種種差異而區分成兩個相 (如水與油)，且各相分子間各有其互相之分子間引力，於其表面層有其表面自由能 (surface free energy)，具有表面張力 (surface tension)，在其界面稱為界面張力。

在整個液體內之分子，皆承受各種不同方向之吸力，但在氣體與液體之界面，氣體分子與液體分子之間，實際上幾乎無引力存在。結果產生指向液體內部之引力。此向內之張力使液體有形成球形小滴之傾向，球體與單位體積有最小的表面積，此條件最適合向內的引力，此種收縮力稱為表面張力。若欲增其表面積，則須對此體系作功 (work)，供給能量以克服，此向內之拉力使分子由各相間進入界面，其所須之力至少須等於表面張力，而當表面積或表面張力增大時，其表面自由能也增加。現以一鐵圈圈成 u 字型，其右邊為一可移動之邊，拉肥皂膜以增其表面積為例：如下圖。



$$f : \text{force} \quad l : \text{length}$$

$$w : \text{work} \quad dA : \text{change of area}$$

$$dw : \text{infinitesimal Change} \quad \gamma : \frac{1}{2} \cdot \frac{f}{x}$$

$$dw = fdl$$

$$= f \frac{xdl}{x} \quad \gamma \text{ units: dynes/cm}$$

$$= \frac{f}{x} dA \quad G \text{ units: erg} = \text{dynes/cm}$$

$$= 2\gamma dA$$

由公式可知，作一功等於每一單位長度上所受力量 ($\frac{f}{x}$) 乘以面積之變化，亦即等於 2 個表面張力 (γ) 乘以面積變化 (dA) 之商 (因肥皂膜具二個表面且二個表面積皆增)。且由 $\gamma = (\frac{\partial G}{\partial A})_{t.p.n.}$ 知於恒溫壓下，每增加面積 (∂A) 所增加之表面自由能 (∂G)，而表出表面張力。

又從物理化學之理論上言自由能 (free energy) 時：

免煎!



(全省各藥房均售)

順天堂藥廠股份有限公司
電話: 3113749, 3712089

您不必再為煎飲中藥而操心了!



順天科學中藥

(60) 北市南四廣檢字第357號

純中藥製成，用科學方法煉製，可口省事。

其特點為：

- ① 合理科學方法提煉，大量生產。
- ② 科學標準萃取，以科學方式精選原料。
- ③ 原料經過高潔潔淨及特殊精製過程，保證品質純潔。
- ④ 科學標準提煉製成。
- ⑤ 科學標準製成，保證一定品質穩定。
- ⑥ 本廠出品之順天科學中藥，無論何種處方，即時可配方，均能免煎即可服用。
- ⑦ 順天科學中藥不但無煎藥之苦，且易於服用。
- ⑧ 全省各中藥房均售。

G=H-TS G: free energy S: entropy
=u+PV-TS H: enthalpy

dG=du+pdv+vdP-Tds-SdT

(dG)_{r.p.}=du+pdv-Tds

(於恒溫下 dp=0, dT=0)

u=q+w

du=dq+dw

(dG)_{r.p.}=dq+dw+pdv-Tds

依熱力學第二定律, 其熱量(g)變化:

dq=Tds

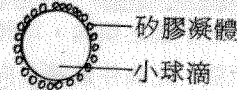
(dG)_{r.p.}=dw+pdv又 work=-pdv (表外
外界給予之功)是故(dG)_{r.p.}=-d went (

done by the system), 則由熱力學基本
原則知dG < 0時, 則一反應可自然進行,
反之當使dG > 0則須作功, 此便違反了自然
進行。

由於各相分子間吸力有別而減少了相間接
觸面積, 也即減少了可混合(miscible)的
機會。若欲使不同相間的混合機會增加而減少
甚至消失界面現象, 不致形成各相的分離, 便
需使相間親和力, 增加, 即使不同相間之黏着
力(adhesion force)大於相同相分子
間內聚力(cohesion force)則需對此
二相作功, 所作黏着力之功(W_a)須大於分
子間內聚力之功(W_c), 然後才可一相展
開於另一相間, 此可以展開係數S(spreading
coefficient)表之, 且當S為正符號時才能
展開。如B可展開於A之表面時, S_B=γ_A+
γ_B-γ_{AB}即S_B=γ_A-(γ_B+γ_{AB})
, W_a=γ_A+γ_B-γ_{AB} W_c=2γ_A or 2γ_B
於展開後, 最後形成一單分子的薄膜(如油酸
會於水面上展開之因係其分子上之極性羧基
(carboxylic acid group)對水有吸引
力, 為親水性基)。則此B可稱為界面活性劑,
會致表面張力降低, 可以Gibb's 方程式知
 $T = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$ (T為界面活性劑在液體表面之
濃度, dγ為表面張力之改變, dc為界面活性
劑濃度之改變, C為界面活性劑濃度, R為氣
體常數, T為絕對溫度), 若T增加則γ必減
少, 因式中右邊為負, 此即加入界面活性劑會

降低表面張力, 因而液體之表面自由能為正時
, 可於界面吸附。

界面型態可區分為①氣——液相②氣——
固相③固——液相④液——液相⑤固——固相
)等之間的界面。其中①, ②其二相間之界面
可稱為表面。於一液——液相中, 如氣仿與水不
互溶則表有二個相, 且其間有一界面。於氣——
液相中, 其不互溶時, 則可形成液體之氣化噴
霧劑(aerosol)及液體之噴霧劑(spray)
)之性質。(氣化噴霧劑須為特定裝置, 是高壓
氣體或液化氣體, 而噴霧劑則是指於使用時才
加壓者)。在藥學上言及, 液——液相間有一乳
劑(emulsions)之劑型, 乳劑是一種含有
兩不相混合的液體, (通常為水與油), 其中
一種形成小球滴狀分散於另一種中所製成的製
劑。如液體石腊(liquid petrolatum)分
散於水中, 其分散時有一事項須注意, 即分散
後液體石腊成小液滴則表面積增加至幾千倍甚
至幾萬倍, 故常用攪拌器或勻化器攪拌後, 表
面積增加, 其表面自由能也增加, 此其時dG
> 0則為違反自然進行法則, 其並不能自然進
行, 故須作功, 以給予能量, 能量來源即由機
器裝置提供。所以停止攪拌後, 常使其由高能
位回復至低能位狀態, 液體石腊之小球滴重新
結合, 則水與液體石腊又分離。但若使之達穩
定狀態, 即分散相之小球滴不再併合在一起,
乳劑即呈穩定狀態。而乳劑的形成與穩定常須
加入乳化劑(界面活性劑)以促成之, 如矽膠
凝體(silica gel), 其顆粒大小可比液滴
還小, 則矽膠凝體對小球滴可形成機械性保護
膜, 使任兩小球滴不再併合在一起。如下圖



在一藥用懸液劑(suspensions)其為含
有微細不溶性藥品(固體顆粒)懸浮於媒液之
中粗分散液或臨用時可分散於液體中之乾粉,
供臨時配製之態液劑之乾粉通常為粉末混合物
, 其中含有藥品及適當的助懸劑(suspending
agent), 當與一定量之媒液(通常為精
製水)一同振搖後可形成懸浮液而言, 並非顆

粒藥品皆浮在表面而是混懸在媒液裏, 使不上
浮或下沉。

今主要談及懸液劑, 其固——液相之界面
問題。對分散性顆粒之性質(1)當顆粒減小時,
所增加的表面積可使表面自由能也增加, 由
 $\Delta G = \gamma \cdot \Delta A$ 知。(2)須考慮顆粒表面所帶電荷
性。由熱力學觀點言之, 唯表面自由能降低時
, 其懸浮液才趨向較穩定, 所以常加入顆粒濕
劑(wetting agent), 使顆粒分散媒液中
且因而降低了表面張力, 且減少其成為凝絮物
(flocules), 然其缺點卻於沉降後增加
形成餅塊(cake)之機會, 很難再分散, 在
此乃須提醒人們, 製成凝絮物的懸浮液是較理
想的, 由於分散性顆粒表面所帶電荷, 與具離
子性助懸劑之選擇有關, 大抵以選用相同電荷
者, 使彼此間藉靜電斥力, 而防止粘結。

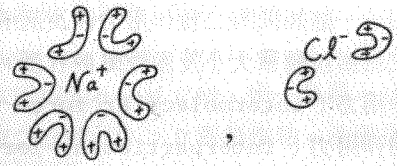
為使懸液劑成一穩定懸浮液, 需控制其顆
粒在懸浮液中之沉降速率, 可以用物理因素,
予以處理, 由Stoke's Law $V = \frac{d^2(\rho_1 - \rho_2)g}{18\eta}$
知, (V表懸浮液中平均顆粒沉降速率, d為
顆粒之平均直徑, ρ₁為顆粒之密度, ρ₂為分
散媒之密度, g為重力加速度常數, η為分散
媒之粘度, 即牛頓粘度)。欲降低沉降速率須
減小顆粒體積, 使密度差異近似, 且可增加分
散媒(continuous phase)之粘稠度
(viscosity), 此可於連續相中加入適當物
質, 如: hydrocolloids, methylcellulose,
carboxymethylcellulose (C.M.C.),
aaacia, bentonite, carbopols 等巨大分
子, 形成架形網狀結構, 存於連續相中, 阻擋
懸浮顆粒(屬於去凝絮顆粒)沉降, 以增粘稠
度, 使其不易沉降, 則此等助懸劑又稱為網架
式媒液(structure vehicle), 但其仍有
缺點, 即去凝絮物顆粒沉降後, 形成硬餅, 不
可再分散。較好的方法是使顆粒本身起凝絮作
用, 使整個成品中形成一疏鬆的網狀結構, 然
後加入一種具有適當流動變形性及電荷的助懸
劑, 以加強結構, 協助媒液支持顆粒懸浮。又
從流動變形學(Rheology)來討論粘稠度,

大略言之, 在粘稠度增加時, 須符合Stoke's
Law的應用, 而使粘稠度只在一適當的程度上
, 且須符合觸變性(Thixotropy)的要求於
於此涉及界面化學方面, 不予討論), 即在使用
時, 振搖可降低粘稠度, 而靜止時粘稠度又
呈增加現象。流動變形學可使懸液劑在產品設
計上, 達到(1)預防分散顆粒之沉降(2)使容器經
搖動後, 促進顆粒的再分散(3)使成品具有適當
的流動性, 而易自容器中傾出, 而且(4)如供外
用時, 容易分布於受作用的皮膚上。

在固——液相間有二種作用力涉及到所製
成劑型成品顆粒體積大小及顆粒離散程度。(一)
分子間作用力(intermolecular force)
(二)顆粒間作用力(interparticular force)
)。分子間作用力屬於short range force
, 其包括溶質(solute), 溶劑(solvent
)及溶質——溶劑等分子間作用力, 於溶質——
溶質間相互作用力, 計有①離子——離子間
(如鹽類)②偶極子(dipole)——偶極子間
(除鹽類外之幾乎所有有機酸)③誘導性偶極子
(induced dipole)——誘導性偶極子間
(如Naphthalene之類的化合物)。於溶劑——
溶劑間交互作用力①偶極子——偶極子間
(如水或丙酮), 又稱為Keesom Force。②誘導
性偶極子——誘導性偶極子(如液體中之石腊
) , 又稱London Force。於溶質——溶劑間
交互作用, 計有①離子——偶極子間(如鈉離
子與水之交互作用), ②偶極子間(如有機酸
溶在水中)③偶極子——誘導性偶極子間(如
有機酸溶在四氯化碳中)④誘導性偶極子——
誘導性偶極子(如Naphthalene溶在苯中)。由
上述可知, 當固——液二相(或曰溶質——
溶劑)間之交互作用所釋放能量至少須等於溶
質間和溶劑間各個作用力時, 才能生穩定狀態
, 故由此可明顯知道, 鹽類(如氯化鈉)不溶
在苯中, 因其離子(鈉離子或氯離子)——苯
間交互, 作用力不足以克服固體中其離子間
(鈉離子和氯離子)之交互作用力。

分子間作用力, 其為(a)離子——離子間交
互作用力, 則由Coulomb's Law

$F = \frac{g_1 g_2}{\epsilon r^2}$ (F: force, g_1, g_2 表各離子之電荷, r 表離子間分離距離, ϵ 表介質之介電常數), 當離子間具相同電荷時, 則距離愈近, 排斥力增加; 若為相反電荷時, 則距離愈近, 吸引力增加, 也可以 $E = \frac{g_1 g_2}{x}$ 表之 (E: energy, x 表離子間之距離)。(b) 離子——偶極子間交互作用時, 可生偶極距 (dipole moment) 如下圖:



即氯化鈉與水生溶合作用 (solvation), 又因溶劑是水所以又稱水合作用 (hydration)

, 其 $E = \frac{Z_0 \mu}{2x^2}$ (Z_0 表價數, μ 表偶極距離)。(c) 偶極子——偶極子間交互作用力, 假如不考慮振動方向性時 $E \propto \frac{1}{x^3}$, 考慮方向性時

$E \propto \frac{1}{x^6}$ 。(d) 離子——誘導性偶極子間交互作用力, 如四氯化碳, 其分子內電子雲振動結果, 總有時在一處出現瞬時帶電荷現象, 呈負極或正極其同時出現在不定位置: 如右圖 Na^+ + \rightarrow , 當鈉離子一拿走則又成非極性, 其 $E \propto \frac{1}{x^4}$ 。(e) 偶極子——誘導性偶極子間交互作用力, $E \propto \frac{1}{x^6}$, 其係非極性分子被誘導成偶極子, 如圖 $\rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow$

。 (f) 誘導性偶極子——誘導性偶極子間交互作用, 如圖 $\rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow$ 。 (e), (f) 皆屬於凡得瓦爾作用力, (即非離子間吸引力), 以上皆稱為分子間作用力。此外又有一種厭水性鍵結 (Hydrophobic bonding), 其為非極性基間之吸引力, 屬於 (thermodynamic force) 與前六種無關, 當二個非極性基進行厭水性鍵結時 $\parallel \text{H}_2\text{O} \parallel \rightarrow \parallel \text{H}_2\text{O} \parallel$

, 水中本由氫鍵使之排列規則, 亂度 (entropy) 小, 而當二個非極性基相吸引擠出水時, 破壞氫鍵, 則亂度增加, 符合自然進行法則。

顆粒間作用力屬於 long range force, 其不同於分子間作用力, 在遠距離即可生排斥力。當其顆粒間為平行平面之單分子層薄板時之交互作用時 $F = \frac{-H}{12x^2}$ (x 表兩平行平面表面間分開距離, H: Hamacher 常數, $H = \pi^2 \eta^2 A$, η 表每單位體積內原子數目, A 表 London dispersion force 常數), 若板具厚度 (δ) 時, 則

$$F = -\frac{H}{12\pi} \left[\frac{1}{x^2} + \frac{1}{(x+2\delta)^2} - \frac{2}{(x+\delta)^2} \right]$$

。又若改成二個球體, 且兩球體積相同時, 如圖



$$E = -\frac{H}{6} \left[\frac{2}{(S^2-4)} + \frac{2}{S^2} + \ell_n \frac{(S^2-4)}{S^2} \right]$$

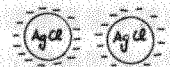
($\ell_n = -2.303 \log$, $S = \frac{R}{a}$, a 表球體半徑, R 表兩球體間球心距), 當 $a > x$ 時

$$F = \frac{-aH}{12x}$$

當二個球體不一樣大小時, 則

$$F = -\frac{H}{6} \left\{ \frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1 a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ell_n \frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right\}$$

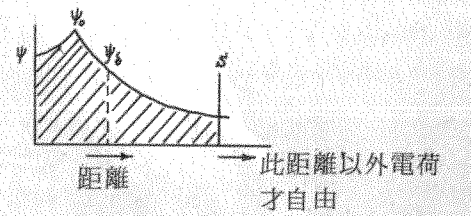
往往在懸液劑之態浮液中, 顆粒間作用力為 long range force, 故達一定距離時, 增加分散相與連續相之界面電荷 (固體顆粒表面本身帶表面電荷), 以防止形成沉澱而增其穩定性。如製造氯化銀時, 將硝酸銀投入氯化鈉溶液中, 則氯化銀表面電荷受溶液中含過量氯離子之電荷影響, 而使界面帶負電性, 如圖



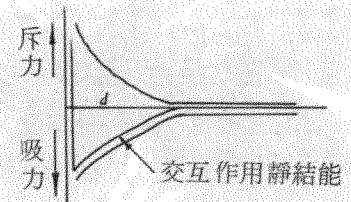
而非離子性分子往往加入界面活性劑或聚合體以阻止顆粒間接近機會。

顆粒電荷起因於顆粒表面具表面電位, 而其離子電位下降到 $\frac{1}{e}$ 時, 有多大距離會產生

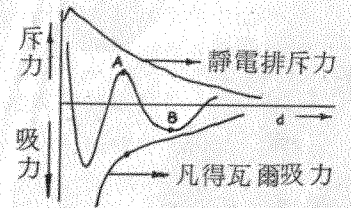
去自如, 負電荷離子乃為分散媒與包圍於顆粒間之電荷緊密結合。(ψ_0 由吸附層外計算, ψ_0 以外之電荷才能來去自如), 如圖



即達 Zeta potential 之距離內久離子可帶動電子運動 (electrophoresis), 是欲增加顆粒間穩定度可 ① 使界面電位 (ψ_0) 增加 ② Zeta potential 降至 ③ 顆粒間距離小。如圖



又由 D-L-V-O 理論導出 (Derjaguin Landau Verwey, Overbeek 荷蘭人), 如圖



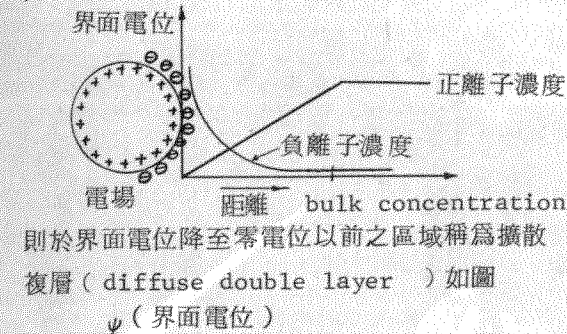
當擴散復層之顆粒電位提高至 A 點, 可以防止兩顆粒過分接近而回復維持在 B 點成一穩定性懸液劑。當其沉積至某厚度時, 重力可供能使用 B 點通過能量障礙之 A 點而結成硬塊, 稱去凝絮物, 如使被吸附離子之電荷與顆粒本身之電荷相同因而增加顆粒上之電荷, 稱為去凝絮作用 (deflocculation), 其外觀佳, 但沉降後, 形成硬塊, 則不易再分散。在一凝絮物系統中, 顆粒吸附足量相反電荷之離子, 而使電荷降低或中和後, 顆粒會聚集在一起, 形成凝絮物, 而成網狀結構, 但當沉澱產生一種容易再分散之沉澱物, 此可由助懸劑來防止之。(有關 DLVO 理論詳細部分參考 Remington 311 頁)。

, 此可利用 Debye-Huckel 公式

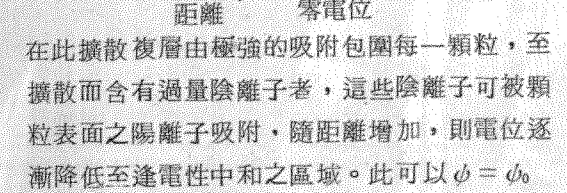
$$K = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \sum n_i Z_i^2}{\epsilon kT}}$$

知: (ϵ 表擴散復層區之介電常數, k 表 Boltzmann 常數, e 表荷電荷, n_i 表離子 i 之 bulk concentration, Z_i 表 i 的價數)。1913 年 Govy Chapman 利用 Debye-Huckel 原理, 假設顆粒帶正電荷時, 則其可吸附負電荷離子, 而由距離增加時, 其對負電荷吸引之濃度降低, 降至 bulk concentration 止, 仍有正負電荷相吸附。(bulk concentration 指不受界面影響之電荷離子濃度, 其不再有擴散復層之存在, 且電位為零)。如圖

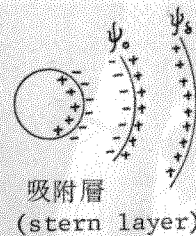
即達 Zeta potential 之距離內久離子可帶動電子運動 (electrophoresis), 是欲增加顆粒間穩定度可 ① 使界面電位 (ψ_0) 增加 ② Zeta potential 降至 ③ 顆粒間距離小。如圖



則於界面電位降至零電位以前之區域稱為擴散復層 (diffuse double layer) 如圖 ψ (界面電位)



在此擴散復層由極強的吸附包圍每一顆粒, 至擴散而含有過量陰離子者, 這些陰離子可被顆粒表面之陽離子吸附, 隨距離增加, 則電位逐漸降低至逢電性中和之區域。此可以 $\psi = \psi_0 \cdot e^{-kr}$ 表和, 當 $r = \frac{1}{k}$ 時 $\psi = \psi_0 \cdot e^{-1}$, $\psi = \frac{\psi_0}{e}$ 。然 7~8 年後 Stern 提出另一觀念來修正 Govy Chapman 擴散復層之理論, 如圖



負電荷並未能來