ثباتية المستحلبات

المحاضرة الرابعة

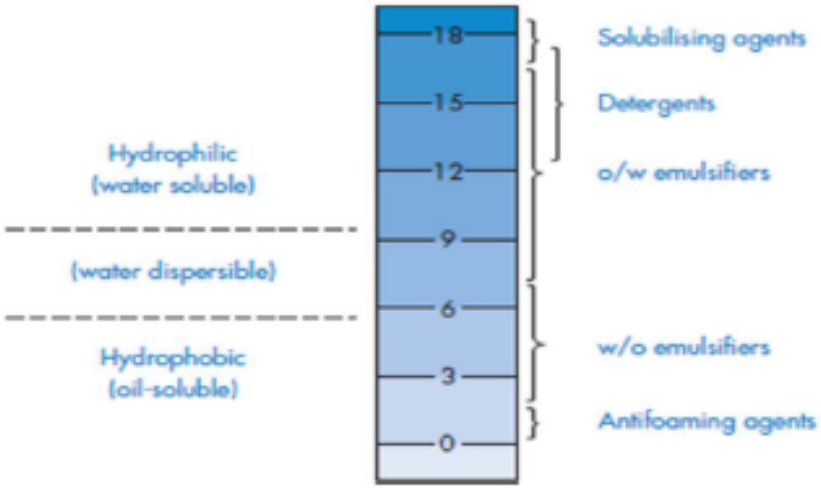
د. طلة المللي

توسعنا في المحاضرة السابقة عن مفهوم التوازن المائي الزيتي (HLB) وطرق حسابه تبعاً لأنواع العامل الفاعل على السطح المدروس ... أما في محاضرة اليوم فسنتحدث عن نظريات ثبات المستحلب والعوامل المؤثرة على ثبات المستحلب وأهمية الازوجة في ثبات المستحلب

لنتذكّر قليلاً ^^! :

HLB	ألفة العامل الفاعل على السطح	المستحلب الناتج
7	متساوي الألفة للزيت والماء	
أصغر من 7	محب للزيت Hydrophobic	نمط ماء في زيت W/O
أكبر من 7	محب للماء Hydrophilic	نمط زيت في ماء O/W
اكبر من 12	محب جداً للماء لدرجة أنه ينحل فيه	الأغلب إستخداماً وشيوعاً في المجالات الصيدلانية

عندما يكون للعامل الفاعل على السطح توازن مائي زيتي يساوي 7 فليس له علاقة بالرقم 7المقابل لـ ph السوائل الحيوية (دم ، لمف) أي الرقم نفسه من باب الصدفة



وكما ذكرنا في المحاضرة السابقة أن هذا الشكل يوضح بعض مجالات الـ HLB وما يقابله من تطبيقات في حياتنا العملية والصيدلانية ، ولكن هنا قد تم تفصيل هذه الأرقام بشكل أدق :

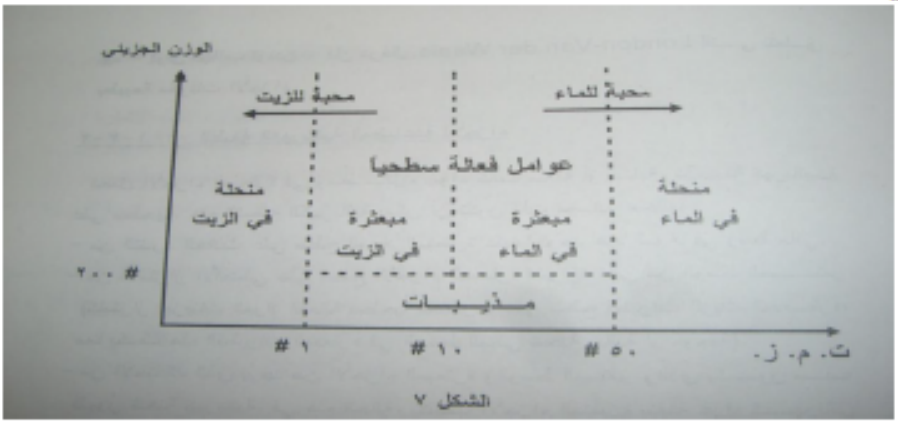
HLB ت.م.ز	مجال التطبيق الموافق
أقل من 3	عوامل مضادة للرغوة (anti foaming agent)
6 -3	تصلح لأن تكون عوامل استحلابية (Emulsifying agent) تعطي مستحلب (م /ز)
9 - 7	مواد مبللة (wetting and spreading agent)
16 – 8	تصلح لأن تكون عوامل استحلابية (Emulsifying agent) تعطي مستحلب (ز/م)
15 - 13	مواد التنظيف (Detergents)
18 - 15	عوامل مساعدة على الانحلال بالماء (لأن ال HLB أكبر من 12) solubilizing agents

في المجال [17 - 7] : تعتبر عوامل فعالة على السطح تعطي مستحلب ثابت وكلما كانت *HLB* أعلى يزداد حبها للماء حتى تصبح مواد مساعدة على الانحلال بالماء لبعض الأدوية غير الذوابة بالماء حيث تشكل مذيلات ذات جوف كاره للماء تتوضع ضمن المادة الدوائية قليلة الذوبان مما يمكن من اندماجها في الوسط المستمر المائي .

شرح بعض التطبيقات :

❁مضادات الرغوة Anti-foaming: تكون الرغوة ناتجة عن دخول الهواء إلى المستحلب مشكلاً فقاعات غير مندمجة مع المستحلب وغالباً ما يعزى سببها لخطأ في طريقة التحضير (رفع يد الهاون مثلاً أو الملوق أو عدم التحريك بجهة واحدة) وهي تعتبر ظاهرة سلبية للمستحلبات ، وقد تتشكل داخل الأنبوب الهضمي نتيجة لابتلاع الهواء الزائد مع الأطعمة أو بعض أنواع الأطعمة والشرابات غير ملائمة فتعالج بمضادات الرغوة المستخدمة صيدلانياً وأشهرها : السيميتيكون (simethicone) والتي تعالج حالات تطبل البطن (النفخة) حيث تعمل على استحلاب الهواء "أي تغيير التوتر السطحي للفقاعات الغازية" مما يسمح لها بالاندماج مع السوائل الهضمية .

❁مواد التنظيف Detergent : تتطلب أن تحتوي عوامل فعالة على السطح ذات HLB عالي [15 - 13] لكي يزداد حبها للماء الذي يستخدم في التنظيف مع هذه المواد وبالتالي إزالة البقع والأوساخ .



الشكل ٧

يبين الرسم المجال الذي لشغله العوامل الفعالة على السطح بدلالة قيمة لوازنها الطائي الزيتي وورتها الجزيئي ،

فالعوامل ذات الوزن الجزيئي الأكبر من الـ 200 داللون لا نعطى داخلياً أبداً وانما نستخدم كمذيبات [الصبوابين].

ذكرنا في المحاضرة السابقة أن لكل زيت في كل مستحلب قيمة يشكل عندها الزيت أفضل وأثبت مستحلب تسمى (قيمة HLB الفضلى)لذلك يكون لكل زيت على الأقل قيمتين مفضلتين .

معلومة ^_^ : العامل الفاعل في زلال البيض هو (الألبومين) ووزنه الجزيئي عالي جداً 66 كيلو داللون

نظرية ثبات المستحلبات Theory of colloid stability

جميع الجمل المبعثرة (مستحلبات ، معلقات ، ضبوبات ، جسيمات نانومترية) تتميز بعدم الاستقرار إذ تتألف من طور مبعثر بجسيماته particles بشكل غرويدي ، حيث تنتشر هذه الجسيمات بحركة براونية حرورية بكافة الاتجاهات ضمن وسط آخر يسمى الوسط المستمر ولهذا سميت بالجمل المعقدة ، فلا بد من دراسة ثباتيتها .

ملاحظة : إن تجمع الجمل المبعثرة تجمّع فوق جزيئي لذلك نقول جُسيمات *particles* ولا نقول جزيئات *molecules* ، لأن الجُسيم هو تجمع من الجزيئات .

ففي المستحلبات لا يكفي وجود العامل الاستحلابي لتحقيق ثبات للجملة إنما هناك عوامل أخرى:

العوامل التي تؤثر في ثبات المستحلبات:

1- التأثير المتبادل بين الأجزاء
2- شكل أو طبيعة الطبقة الرقيقة (الفيلم) التي تتشكل في سطح الفصل
3- لزوجة الطور المستمر للمستحلب

1- التأثير المتبادل بين الأجزاء التي تفسرها نظرية:

نظرية DLVO : هي نظرية تفسر عوامل ثبات المستحلب عبر توضيح القوى المسؤولة عن ثبات المستحلب وبقاء أجزاء الطور الداخلي مبعثرة ضمن الطور المستمر وسميت النظرية بـDLVO نسبتاً لأسماء أربعة علماء ألمان وروس وضعو هذه النظرية

(Deyagin – Lamdun –Verwey - Overbeek).

أنواع القوى المؤثرة في ثبات المستحلب بحسب نظرية DLVO

نوع القوى	محصلتها	صفاتها	مثالها
قوى فاندرفال Vander waals forces = Electro magnetic	تجاذب attraction	هي قوى كهرمغناطيسية ضعيفة تربط بين الجُسيمات ولا تظهر إلّا على مسافة معينة قريبة ، هي قوى بين جزيئية intermolecular	كهربائية: جُسيم مشحون سلباً يقترب من جُسيم مشحون إيجاباً . مغناطيسية: قطب شمالي يقترب من قطب جنوبي .
قوى الكهرباء الساكنة Electrostatic forces	تنافر repulsion	تؤثر هذه القوى على الجُسيمات وتعطي شحنة واحدة قوية	جُسيمات المادة المبعثرة ضمن وسط ما ستكتسب نفس الشحنة وتنشأ بين هذه الجسيمات قوى تنافرية .
قوى بورن Born forces	تنافر repulsion	هي قوى كهربائية ضعيفة تتعلق بالجزيء وكل ذرة من ذراته حيث أن هذه القوى لا تظهر إلا على مسافة معينة قريبة .	لكل ذرة غمامة إلكترونية تحيط بها (شحنة سالبة -)فالجزيء "المكون من ذرات" سيصبح محاطا بشحنة سالبة – وبالتالي الجُسيم "المكون من جزيئات" سيصبح محاطاً بشحنة سالبة ، إذاً سينشأ بين كل جُسيم من جُسيمات المستحلب قوى تنافرية نابعة من الغمامات الإلكترونية .
القوى الفراغية steric forces	تنافر Repulsion	هي قوى تنافر سببها الإعاقة الفراغية فالشكل الفراغي لسلاسل البولي إتيلين غليكول التي تغطي سطح الجُسيمات سبب أساسي لتشكل هذه القوى .	جُسيم مغطى بسلاسل البولي إتيلين غليكول والتي ستعيق اقترابه من جُسيم آخر مغطى بالسلاسل أيضاً تنافر (تشبه الإعاقة التي تسببها الأشعار من إلتصاق وثبات الشريط اللاصق على الجلد) .
قوى الحل solvation forces	تنافر Repulsion	هي قوى تنافر سببها الإعاقة الفراغية للماء الذي يحيط بالجُسيم	الجُسيم الذي يحوي بولي إتيلين غليكول (المحب للماء) سيجذب الماء ويصبح مغطىً بطبقة مائية وبالتالي سيكون "جُسيم مغطى بماء يتنافر مع جُسيم مغطى بماء"

توضيح : تتآزر جميع القوى السابقة مشتركة مع العامل الاستحلابي في تحقيق غاية واحدة هي ضمان تبعثر أجزاء الطور المبعثر ضمن الطور المستمر وتأخير اندماج قطيرات الطور المبعثر مع بعضها بالترسب أو التقشد وعلى هذا فلا بد من توفر شرط أساسي لتأخير اندماج قطيرات الطور المبعثر وهو أن تكون حالة الجملة غرويدية وحركة الأجزاء بكافة الأجزاء وبكافة الاتجاهات (Diffusion) .

- تبعثر غرويدي ← حركة مستمرة وانتشار ← بقاء الجسيمات مشحونة بفضل الحركة ← تأثير القوى مطبقة وتحقيق التنافر← ثبات المستحلب وتمثيل النظرية (DLVO).
- إن القوى المسيطرة والأكثر أهمية في الثبات هي القوى الكهربائية الساكنة التنافرية .

ولكن كيف تكتسب الجسيمات داخل الجملة شحنة ما !!

تُكتَسب الشحنة للجسيم بعدة طرق :

- **بالتشرُّد :** يكتسب الجسيم شحنة بالتشرد في حال كانت المادة قابلة للتشرد .
  مثلاً : Ag Cl (كلور الفضة) غير منحل بالماء لكنه يتشرد ، حيث يكون ذو أبعاد صغيرة Ag^+ Cl^-
- **بالشحن :** نستخدم هذه الطريقة في حال كانت المادة غير متشردة لكنها تشحن بفضل مادة أخرى متشردة تكون معها بالوسط .
  مثل : في وسط ملحي يوجد شوارد Na^+, Cl^- وفيه مادة أخرى غير متشردة نلاحظ أنها تشحن بشحنة سالبة – بفضل شوارد Cl^- التي امتزت (أدمصت) على سطحها أو تشحن + بفضل شوارد ال Na^+ التي أدمصت على سطحها
- **بالحركة البراونية :** بما أن التبعثر في الجمل المبعثرة غرويدي وترافِق هذه الحركة حرارة واصطدام جسيمات الطور المبعثَر بجسيمات الطور المستمر مما يولد شحنة كهربائية .

نميز نمطان من الشحن الناتجة عن هذه الحركة حسب المستحلب

من نمط زيت في ماء (ز/م)	من نمط ماء في زيت (م/ز)
يشحن الزيت بشحنة سالبة −	يشحن الماء بشحنة موجبة +
الزيت (ذو ثابت عزل منخفض) يتبعثر في الماء (ذو ثابت عزل مرتفع).	الماء (ثابت عزل مرتفع) يتبعثر في الزيت (ذو ثابت عزل منخفض)

تجربة : حين نبعثر مادة في وسط كهرليتي وليكن (محلول مائي ل NaCl)
فستكتسب أجزاءها شحنة سالبة غالباً (مثل خلايا العضوية ذات الشحنة السالبة - لأن الوسط الحيوي المستمرة فيه هو الماء " الذي يعتبر وسط كهرليتي ")

وعندها لدينا مفارقة هامة :

التبعثر في المحلول الكهرليتي NaCl	ليس غرويدي	غرويدي
ماذا سيحدث ؟؟	شوارد Na^+ ستنجذب لشحنة الجسيم السالبة وتغطي كامل الجسيم	بعض شوارد Na^+ ستنجذب لأن الحركة البراونية المستمرة للسائل حول الجسيم لن تسمح لكامل شوارد Na^+ بالبقاء على سطح الجسيم السالب.
شحنة الجسيم الناتجة	صفر (يتم تعديله)	يبقى سالب الشحنة لأن السطح تعدّل جزئياً فقط بالشحنة المعاكسة له
الظاهرة	لن يحدث شيء	ظاهرة الطبقة الكهربائية المضاعفة (التي سندرسها)

انتباه : الطبقة التي تحوي الشحنة المعاكسة لشحنة الجسيم (تعدله جزئياً) تسمى stem plane الطبقة الصلبة (الثابتة) وهي تبقى مع الجسيم " ملتصقة به" متحركة معه ضمن السائل .

ظاهرة الطبقة الكهربائية المضاعفة

♦ **تفسير الظاهرة :** يوضح الشكل جُسيم المادة المتبعثرة بشكل غرويدي اكتسب شحنة سالبة في المحلول الكهرليتي حيث أن :

رقم الطبقة	الجُسيم	1	طبقة الإنتشار	3
اسم الطبقة	Surface charge	Stem plans (الطبقة الصلبة الثابتة)	طبقة الإنتشار	طبقة الوسط المحيط المستمر
نوع الشحنة	شحنة سالبة	شوارد موجبة (+) تدمص على السطح لكنها غير كافية لتعديل كامل السطح السالب تدور هذه الطبقة مع الجسيم بفضل الحركة البراونية المستمرة .	شوارد+ وشوارد – لكنها تحوي شوارد موجبة بالقدر الكافي لإكمال تعديل شحنة السطح السالب .	**شوارد موجبة (+) مساوية للشوارد السالبة (–) "وسط معتدل"**
الكمونات الموافقة				

يمثل الكمون الكلي الحقيقي ولكنه يصعب قياسه .

الكمون الكلي الحقيقي : الكمون الكلي الحقيقي للجسيم يساوي محصلة فرق الكمون بين سطح الجُسيم والوسط المستمر المعتدل وهو صعب التحديد لأن الجُسيم لا يتحرك لوحده وإنما بشكل ملازم وملاصق للطبقة الصلبة المحيطة به.

- كمون السطح = محصلة فرق الكمون بين سطح الجسيم والطبقة الثابتة stem (حتماً المحصلة سالبة).

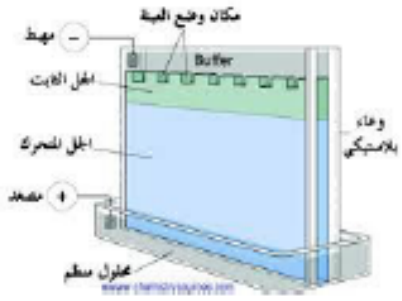
فيمثل **بالكمون الزائي (الكهرحركي)** Zeta potential (Nernest potential)

هو محصلة فرق الكمون بين الطبقة الصلبة (stem) والوسط المستمر المعتدل وهو سهل القياس فيقاس بسهولة بجهاز zeta seizer المعتمد على مبدأ الرحلان الكهربائي electrophoresis وواحدته ميلي فولط mV ، ويفيد الكمون الزائي في تقييم قوى التنافر بين الأجزاء أي التنبوأ بثبات المستحلب .

إنتباه : زيادة تركيز الملح في المحلول يقلل سماكة طبقة الانتشار !!
لأن الشحنه الموجبة سيزداد عددها في الطبقة الصلبة فلن نضطر لعدد كبير من الشوارد الموجبة لإكمال التعديل فتقل طبقة الانتشار .

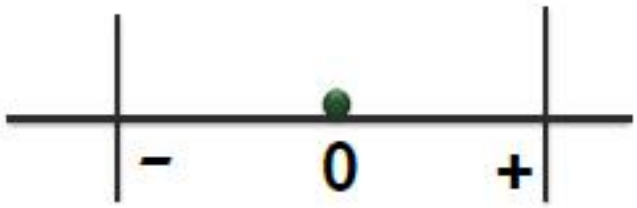
جهاز الرحلان الكهربائي Microelectro phoresis Apparatus

يقيس هذا الجهاز الكمون الكهرحركي للجسيمات المدروسة وذلك بتمرير حقل كهربائي ضمن وسط كهرليتي (مثلاً:Nacl) حيث أنه يملك قطبان مشحونان بشحنتين مختلفتين وبناءً على إنجذاب الجُسيم لأحدهما نقرر ما إذا كانت شحنته – أو + ، ونستدل على شدّة قيمة الشحنة تبعاً لسرعة حركته أثناء التوجه لأحد القطبين .



واحدة الكمون الكهرحركي = ميلي فولط mV

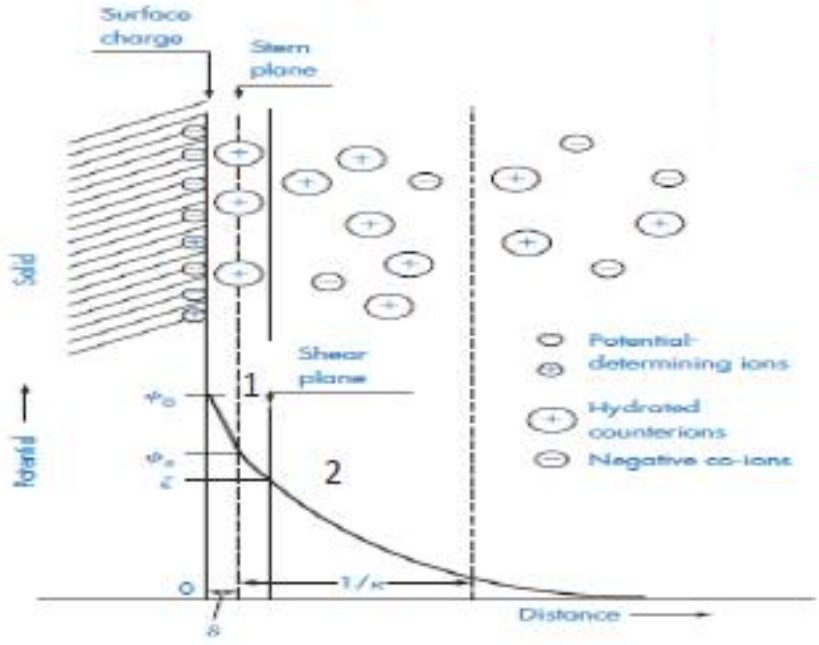
قيمة ال zeta potential دلالة هامة على ثبات المستحلب لأنها تستطيع تقييم قوى التنافر



-30 mV + 30 mV

من الشكل ، ال Zeta إن كانت أكبر من30 mV+ أو أصغر من 30 mV –

فقوى التنافر كفيلة بضمان البعثرة وثبات المستحلب .



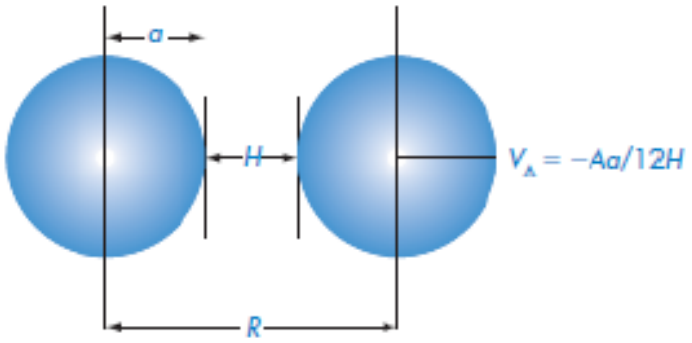
من الشكل : <u>الخط المنحني 1</u> يظهر هبوط سريع في الكمون في المنطقة الصلبة stem نتيجة للتعديل الجزئي لشحنة السطح بالشحنة المعاكسة الموجبة .

<u>الخط المنحني 2</u> يظهر نقص تدريجي للكمون في طبقة الانتشار ويستمر حتى نقطة الاعتدال [الوسط المستمر].

ملاحظة :

مستوى الحركة = الطبقة الصلبة

لأنها تتحرك بشكل مستمر مع الجُسيم لاحتوائها على الشوارد المعاكسة لشحنته والملتصق به جزئياً



من الشكل السابق نلاحظ العلاقة بين جُسيمين حيث لا تظهر أي نوع من القوى إلا على مسافة معينة قريبة .

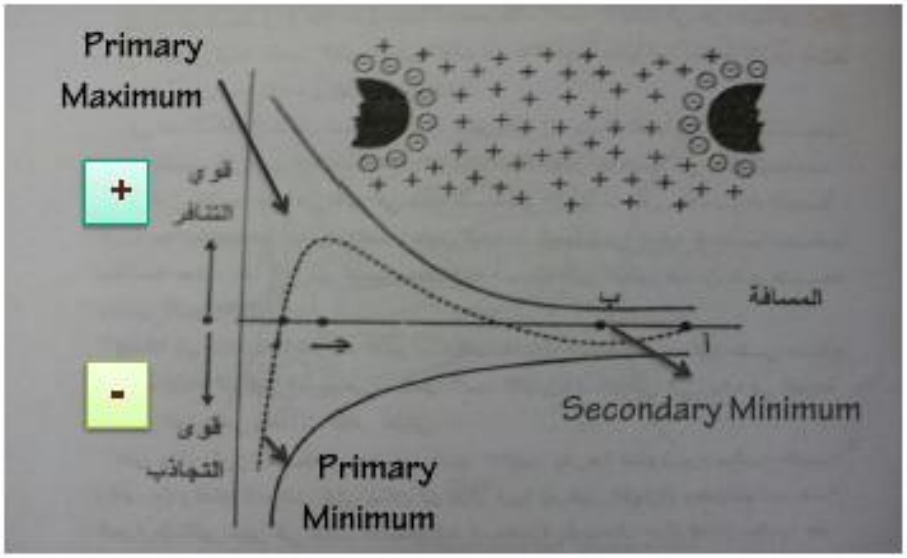
ذكرنا أن الجهاز يدلنا على الكمون الكهرحركي (zeta potential) لإستحالة قياس الكمون الحقيقي للجسيم ، فشحنة طبقة الإنتشار هي التي تقود الجسيم فإن إكتسب شحنة موجبة + إتجه الجُسيم نحو المهبط السالب وإن إكتسب شحنة سالبة– إتجه الجُسيم نحو المصعد الموجب .

ملاحظة : كلما كانت الشحنة كثيفة ← انجذاب أكبر للقطب المعاكس← سرعة الحركة أكبر

التمثيل البياني لقوى التنافر والتجاذب

إذا أردنا دراسة القوى (تجاذبية أو تنافرية) بين جُسيمين من جُسيمات الوسط المبعثر في جملة مبعثرة ما فإن هذه القوى لا تدرس إلّا عند مسافة معينة فحين تكون المسافات كبيرة بينهما لا تظهر أبداً وتكون محصلة القوى صفر .

فلدينا تمثيل بياني التالي لدراسة تغيرات القوى وتغيرات محصلتها بدلالة المسافة بين الأجزاء



حيث أن : المسافة : محور السينات

القوى : محور العينات ↖ القيم +(فوق)= تنافر .

↙ القيم – (تحت)=تجاذب

ضمن خلال المنحى نجد أن للحصول على أفضل شكل للجمل المبعثرة هي أن نحاول أن نبقى ضمن منطقة الإنجذاب الثانوي secondary minimum

☒ في منطقة ال secondary minimum يحدث تقشد ← ولكن تسهل إعادة البعثرة بالرج.

☒ في منطقة الprimary minimum يحدث إنكسار المستحلب وتخربه ← فهو غير عكوس أي لا يمكن إعادة بعثرته .

ومثاله دم الانسان حين يخرج من الجسم يتخثّر أي يتخرب تماماً ولا يمكن بأي شكل استرجاعه كما كان (تخرب غير عكوس)

والجدول التالي يشرح المنحنى بالتفصيل :

المسافة بين الجزيئين	محصلة القوى بينهما	اسم الحالة (الظاهرة)	ميزة الحالة
كبيرة جداً (أ)	0 (صفر)	لا يظهر أي نوع من القوى والتأثير	
المسافة أقل (ب) (تقترب قليلاً)	التجاذب أكبر بقليل من التنافر فالمحصلة هي قوى جذب ضعيفة	التجاذب الثانوي (هو الحد الأدنى الثانوي Secondary (Minimum	تعتبر الحالة الأفضل لتحضير جمل مبعثرة (معلق،مستحلب) فالجُسيمات تقترب قليلاً دون أن تندمج . بأسوأ حالات الجملة يمكن أن يتشكل تجمعات هشة من الجسيمات (التقشد،الترسب)لكن بمجرد تطبيق قوة ضعيفة (رج) تتلاشى تلك التجمعات وتعود الجملة كما كانت متجانسة.
المسافة أقل (ج) (تقترب)	قوى التنافر أكبر بكثير من التجاذب فالمحصلة هي (تنافر)	التنافر الأولي (الحد الأعلى الأولي Primary (Maximum	في هذه الحالة لا يتم تلاقي (الأجزاء) الجُسيمات أبداً حيث تشكل قوى الدفع (التنافر) حاجزا لحماية القطيرات المبعثرة من ظاهرة الاندماج .
المسافة صغيرة جداً جداً	قوى التجاذب أكبر من التنافر فالمحصلة هي قوى جذب كبيرة	الانجذاب الأولي (الحد الأدنى الأولي Primary (Minimum	تحدث لإمتلاك الأجزاء قدرة حركية عالية تتغلب على قوى التنافر. فيتشكل تجمعات متراصة من الأجزاء ومرتبطة مع بعضها بشدة (أي اندماج تام للقطيرات) بالتالي تخرب المستحلب وانكساره

2- شكل أو طبيعة الطبقة الرقيقة (الفيلم) التي تتشكل في سطح الفصل:

لضمان ثبات المستحلبات هناك عدة عوامل تستخدم لزيادة ثباتية هذه المستحلبات وهي:

❖ العوامل الفعالة عديمة الشحنة :

مثل مشتقات السبان والتوين فنتذكر أنها تملك مجموعات غير مشحونة ومحبة للماء وهي (البولي إتيلين غليكول)والتي تكون بشكل سلاسل فتثبت على سطح القطيرات الكارهه للماء ، فإذا إقتربت القطيرة من الأخرى تتداخل السلاسل لكلا القطيرتين مما يمنع إندماجها ، فالإعاقة هنا قوى دفع فراغية steric repulsion وبالتالي ثبات المستحلب .

❖ التثبيت بالجزيئات الضخمة :

نقصد بالجزيئات الضخمة (macro) أنها ذات وزن جزيئي كبير وغالباً تكون محبة للماء

فتعطي **فقط** مستحلبات **ز/م**

ومن أمثلتها : ← الصمغ العربي (بالعملي)

← الألبومين بزلال البيض (للمايونيز)

← مشتقات السللوز والنشاء

آلية عمل هذه الجزيئات :

تشكل غلاف صلب متعدد الطبقات ونو خصائص لزجة ومرنة في سطح الفصل بين الزيت والماء وهذه الطبقات تزيد من ثباتية المستحلب بشكل كبير لأنها تعزز عملية بعثرة أحد الطورين بالآخر بفضل هذه التغطية الكبيرة التي تقوم بها حول الزيت

مثال : في دم الإنسان البروتين الضخم الأساسي والذي يثبته ويضمن تجانسه هو : الألبومين -{وزنه الجزيئي عال:66000دالتون}.

❖ **بواسطه المواد الصلبة الناعمة (المساحيق):**

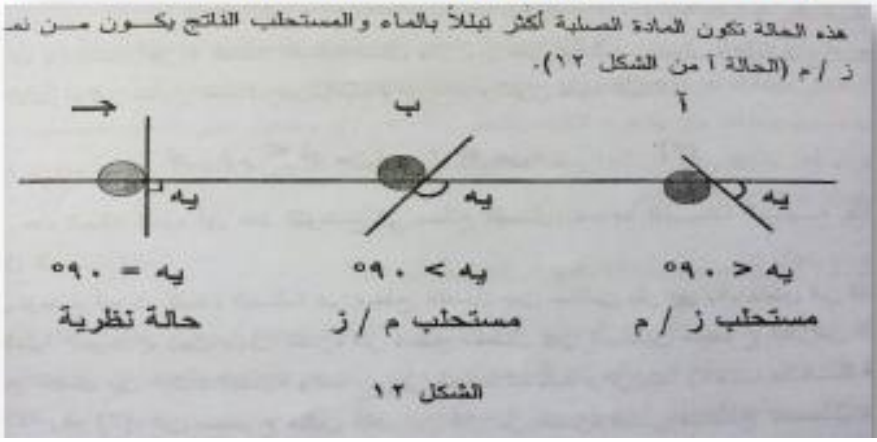
شروط إستخدامها في التثبيت :

1. **ناعمة جداً جداً لكي نضمن تغطية كبيرة.**
2. **غير منحلة في كلا طوري المستحلب لكن قد تميل للماء فتعطي ز/م أو للزيت فتعطي م/ز .**
3. **لها خصائص تجعلها متوضعة في سطح الفصل فقط .**

لشرح آلية عمل هذه المساحيق الناعمة في التثبيت ستتعرف على ثلاث قيم للتوتر في سطح الفصل بين الطورين :

- **$تو_{ص/م}$:التوتر في سطح الفصل بين الأجزاء الصلبة والماء .**
- **$تو_{ص/ز}$: التوتر في سطح الفصل بين الأجزاء الصلبة والزيت .**
- **$تو_{ز/م}$: التوتر في سطح الفصل بين الزيت والماء .**

فعند استخدام مادة صلبة ناعمة في تحضير المستحلب يحتمل وجود إحدى الحالات الثلاثة :



الشكل ١٢

يفرض أن فوق الأعلى زيت وفوق الأسفل ماء :

▣ نمثل جزء من المادة الصلبة الناعمة بكرة متوضعة في سطح الفصل

▣ يه (زاوية التماس) critical angle : وهي الزاوية التي يشكلها مماس المادة الصلبة مع سطح الفصل بين الماء والزيت أو السائل والهواء ، وسيكون (تجب يه) دلالة لنا لتحديد ميل المادة الصلبة.

لسهولة الحفظ :

◆ في العلاقات التي سندرسها سيكون $تو_{ز/م}$ (عامل حيادي في العلاقة) أي لا نستخدمه في المقارنة (نقارن فقط بين أول حد و آخر حد) ⊕

◆ نتذكر : كلمة توتر تعني كراهية فإذا قلنا أن $تو_{ص/م}$ كبير أي ستهرب المادة الصلبة من الوسط المائي قدر الإمكان فيبدو قسمها الأكبر ضمن الزيت .

والجدول التالي يفسر الشكل :

المادة الصلبة تتبلل بالماء فقط (أ)	المادة الصلبة تتبلل بالزيت فقط دون الماء (ب)	المادة الصلبة تتبلل بكل من طوري المستحلب (ج)
المادة الصلبة ضمن الماء حيث تكون قدرتها السطحية بالنسبة للزيت كبيرة جداً ❶	المادة الصلبة ضمن الزيت ❶	نصفها بالماء ونصفها بالزيت ❶
المادة أكثر حباً للماء فالتوتر بينها وبين الماء قليل ❶	المادة أكثر حباً للزيت فالتوتر بينها وبين الزيت قليل ❶	محبتها للماء = محبتها للزيت ❶
$تو_{ص/ز}$ > $تو_{ص/م}$ ❶	$تو_{ص/م}$ > $تو_{ص/ز}$ ❶	$تو_{ص/م}$ = $تو_{ص/ز}$ ❶
$تو_{ص/ز}$ > $تو_{ز/م}$ + $تو_{ص/م}$ ❶	$تو_{ص/م}$ > $تو_{ز/م}$ + $تو_{ص/ز}$ ❶	$تو_{ز/م}$ > $تو_{ص/م}$ + $تو_{ص/ز}$ ❶
مادة صلبة تتبلل بالماء ❶	مادة صلبة تتبلل بالزيت ❶	مادة صلبة تتوضع في سطح الفصل فقط ❶
مستحلباتها من نمط ز/م ❶	مستحلباتها نمط م/ز ❶	تعطي أفضل "أثبت" مستحلبات ❶
مثالها : هيدروكسيدات المعادن (Al , Ca , Mg)	مثالها : الشموع (حمض الشمع)و الفحم .	هي حالة نظرية لا يمكن تطبيقها عملياً

فالعلاقة العامة التي نستطيع من خلالها تحديد نوع المستحلب أياً كان نوع المادة الصلبة تبعاً لزاوية التماس هو :

$$\text{تو}_{ص/ز} - \text{تو}_{ص/م} = \text{تو}_{ز/م} \times \text{تجب يه}$$

لنفترض أننا لا نعرف طبيعة هذه المادة الصلبة وسنستدل على هذه المادة من خلال (يه) الموافقة لها

من حيث	الشكل أ	الشكل ب	الشكل ج
يه	حادة <90	منفرجة > 90	قائمة
تجب يه	موجب	سالب	0
تطبيق على العلاقة العامة	$\text{تو}_{ص/ز} > \text{تو}_{ص/م}$	$\text{تو}_{ص/ز} < \text{تو}_{ص/م}$	$\text{تو}_{ص/ز} = \text{تو}_{ص/م}$
النتيجة	إذاً هي محبة للماء (توترها معه صغير) ومستحلباتها ز/ م	إذاً هي محبة للزيت ومستحلباتها م / ز	إذاً هي متساوية الألفة للماء وللزيت (حالة نظرية كما ذكرنا)

3- لزوجة الطور المستمر للمستحلب:

لزوجة المستحلبات

للزوجة أهمية كبيرة في المستحلبات من ناحيتين اثنتين هما :

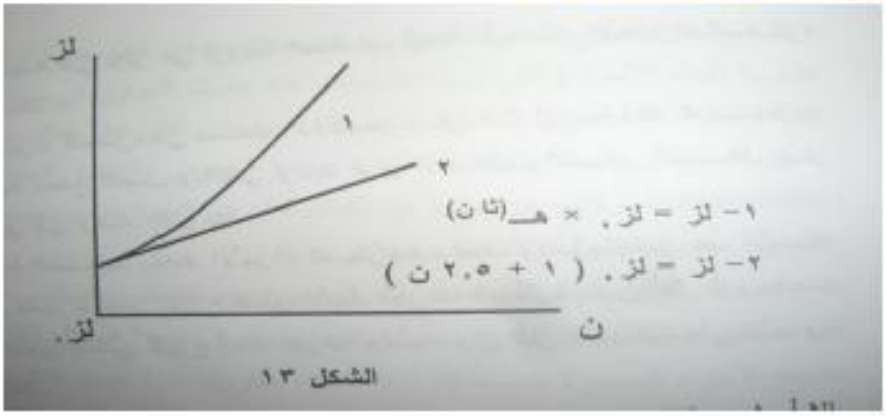
❶ سهولة استعمالها الصب مثلاً (إن كانت تعطى داخلياً)أو التطبيق (إن كانت خارجية).

❷ثباتية المستحلب في مرحلتين :

☒ أثناء التحضير نحتاج أن تكون اللزوجة بأدنى حالاتها لسهولة بعثرة أحد الطورين في الآخر ولذلك تستعين بالحرارة لأنها تخفض اللزوجة مما يساعدنا في التحضير .

☒ مرحلة التخزين : تتطلب أن تكون اللزوجة عالية للتقليل من ظاهرتي الترسب والتقشد (من خلال قانون ستوكس) وضمان التبعثر الذي يحقق التجانس للمستحلب .

العلاقات المتعلقة بلزوجة المستحلبات



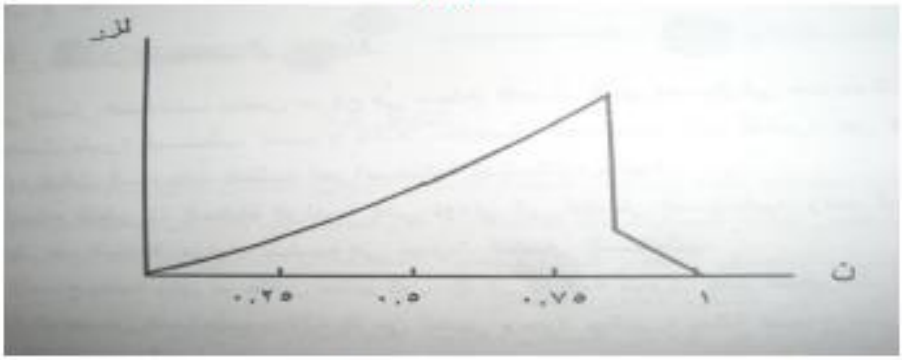
الشكل ١٣

قانون البرفسور آينشتاين	قانون ريتشاردسون Richardson
$\eta = \eta_{\circ}(1+ 2.5\phi)$ Ø =ن = N =النسبة الحجمية للطور المبعثر الداخلي وتزداد اللزوجة بزيادتها $\eta_{\circ}$: لزوجة المحل النقي (الوسط المستمر) η: لزوجة الجملة (لزوجة المستحضر تخضع اللزوجة لهذه العلاقة بشروط: 1.أن يكون المستحلب ممدد جداً (حيث تكون Ø<0.02) أي لا يحوي تركيز عالي من الطور الداخلي . 2. أن يكون شكل أجزاء الطور الداخلي كروي وغير قابل للتغير بالشكل . 3.أن تكون الأجزاء متباعدة عن بعضها البعض ولا يوجد أي تأثيرات متبادلة .	$\eta = \eta_{\circ} \times e^{2.5\phi}$ e : الأساس النبيري Ø = ن = N =النسبة الحجمية للطور المبعثر الداخلي(تزداد η بازديادها) هذه العلاقة ذات تطبيقات صيدلانية أوسع من آينشتاين.
☺ العلاقة الخطية (مليمترية) بين لز و Ø ☺ الخط البياني خط مستقيم (2)	☺ العلاقة أسية بين لزوجة المستحلب والنسبة الحجمية للطور المبعثر ☺ الخط البياني منحني وليس مستقيم (1)

وبشكل عام سنذكر أهم العوامل التي تؤثر في لزوجة المستحلب :

الطور الداخلي	1. النسبة المئوية(٪) للطور المبعثر الداخلي. 2. التأثير المتبادل بين الأجزاء. 3. لزوجة الطور الداخلي تبعاً لطبيعته الكيميائية (مثلا لكل زيت درجة لزوجة خاصة به). 4. أبعاد الأجزاء المبعثرة وتجانس هذه الأبعاد (هام). 5. فكلما كانت الأجزاء أنعم أدت إلى لزوجة أكبر .
الطور المستمر	1. لزوجة الطور المستمر ووجود مواد تزيد اللزوجة (فلزوجة الماء > لزوجة الغول مثلاً). 2. التركيب الكيميائي و pH والقطبية. 3. تركيز الكهارل إذا كان الوسط قطبياً (فإضافة ملح قد تزيد اللزوجة وقد تؤثر على العامل الاستحلابي)
العامل الاستحلابي	1. تركيزه ودرجة انحلاله. 2. الطبيعة الكيميائية له . 3. ثخانة الطبقة المتشكلة في سطح الفصل وخصائصها الإنسيابية نمط المستحلب فعادةً ز/م < لزوجة من م/ز .

سؤال : هل تستمر لزوجة المستحلب بالازدياد بشكل مطلق كلما زدنا النسبة الحجمية للطور المبعثر ؟؟



لا تزداد اللزوجة بشكل مطلق إنما يستمر ارتفاع اللزوجة حتى حد معين عندها ستنخفض فجأةً محدثةً ظاهرة الانقلاب .

متى يحدث انقلاب للمستحلب !!

يحدث إنقلاب للمستحلب عندما تصل نسبة الطور المبعثَر لحد معين يسبب حدوث هذه الظاهرة حيث عند هذا الحد ستتغير طبيعة الطور المبعثَر مما يؤدي لنقص شديد في نسبته الحجمية Ø ضمن المستحلب فينقلب المستحلب مظهراً هذا الانخفاض المفاجئ على الخط البياني .

ملاحظة هامة جداً:
من العوامل الهامة التي تؤثر في لزوجة المستحلب أيضاً، أبعاد الأجزاء المبعثَرة وتجانس هذه الأبعاد .

ابعاد الأجزاء : كلما كانت أنعم ازداد سطح التماس بين الطورين وبالتالي تزداد قوى الاحتكاك مما يرفع اللزوجة .

تجانس ابعاد الأجزاء : كلما كانت الأبعاد بحجوم متساوية أدى ذلك للزوجة أكبر.

فالمستحلب الذي يتميز بمنحنى توزع ضيق لأبعاد أجزائه المبعثرة يكون أكثر لزوجة من المستحلب الذي يكون منحنى توزع أبعاد أجزائه واسعاً ،وإن كان البعد الوسطي للأجزاء في الحالتين متماثلاً.

مثال توضيحي : لدينا مستحلبان أ و ب بإحصاء لأبعاد أجزائهم نتج لدينا : 10أرقام مختلفة ل أ و 6 أرقام مختلفة ل ب مع أن متوسط الأبعاد لكلا المستحلبين بنفس القيمة .

بالتالي نستنتج أن :

أ	ب
منحني توزع أبعاد أجزائه واسع	منحني التوزع ضيق
أقل تجانس	أكثر تجانس
أقل لزوجة	أكثر لزوجة

بعض الملاحظات العامة الواجب الإحاطة بها (هامة للنظري والعملي)

☒ العامل الاستحلابي (الفعال على السطح)هو الذي يحدد نوع "نمط" المستحلب الناتج تبعاً للتوازن المائي الزيتي له HLB.

☒ إذا كانت كمية الزيت أكبر من كمية الماء لايعني ذلك أبداً أن المستحلب الناتج من نمط (م /ز) أو إذا كانت كمية الماء أكبر من كمية الزيت أن المستحلب الناتج (ز/م) إنما يعود تحديد نمط المستحلب إلى العامل الفاعل على السطح .

في فرنسا تم تحضير المايونيز (مستحلب) بإستخدام 11لتر زيت مقابل 1لتر ماء) ومع ذلك كان المايونيز من نمط ز/م حيث تم إضافة عوامل استحلابية سرية ذات قوة وقدرة كبيرة استطاعت بعثرة كامل الزيت رغم كميته الكبيرة ضمن ليتر واحد من الماء وفكان النمط ز/م وليس م/ز حسب المتوقع.

☒ في مستحلب الآغارول (سنحضره) : إستخدمنا الصمغ العربي كعامل استحلابي والذي له توازم مائي زيتي HLB [8 – 10] لأننا نريد مستحلب من نمط ز/م.

☒ قد نستعين بعاملين استحلابيين لإنتاج أفضل وأجود مستحلب نظراً لأنهما يقومان بتغطية مضاعفة (فيلم)لقطيرات الزيت مما يزيد ثبات المستحلب وجودته (مثال مستحلب سبان وتوين في العملي).

☒ في حال استخدمنا عاملين استحلابين أو أكثر فالتوازن المائي الزيتي لمزيج هذه العوامل يساوي مجموع التوازنات للعوامل المستخدمة.

☒ الزيوت المعدنية ذات توازن مائي زيتي > 8 فمستحلباتها تكون نمط ز/م (مستحلب زيت البرافين في العملي).

☒ المذيلة Micelle: يشكلها العامل الاستحلابي لوحده بعد تجاوز تركيزه في المستحلب للتركيز المذيلي الحرج CMC.

☒ في تحضير مستحلب ز/م يتطلب عملياً إضافة العوامل الاستحلابية (أو عامل واحد) بنسبة 10٪ من كمية الطور الزيتي الداخلي .

☒ في حال استخدمنا في صيغة المستحلب مواد رافعة للزوجة [نستخدمها عندما تكون كمية الطور المبعثُر الداخلي صغيرة جداً فنحن بحاجة لرفع لزوجة الطور المائي المستمر الذي يكون بكمية كبيرة لتأخير سرعة التفشد (أو الترسب) وإنقاص احتمال اندماج القطرات الزيتية وبقائها متجمعة (متبعثرة) دون أن تندمج] يجب عندها أن تقل كمية العوامل الاستحلابية لتصبح بحدود (٪ 3 – 2)من كمية الطور الزيتي الداخلي المبعثر .

☒ التحريك أثناء تحضير المستحلبات أمر حتمي ولا غنى عنه حيث بالتحريك يتم تجزئة الطور الداخلي وتزداد التجزئة بازدياد سرعة الدوران للأداة المستخدمة (يد الهاون أو الملوق) والأهم أن يتم بجهة واحدة ودون رفع الأداة لكي لا يدخل الهواء الذي سيشكل فقاعات (رغوة) غير مندمجة ضمن الطور المستمر والتي ستستهلك قسماً من العامل الاستحلابي فلا يتشكل مستحلب جيد وقد نجد صعوبة في التعبئة بسبب تشكل هذه الفقاعات أو الرغوة (جل الشعر التجاري السيء نجد فيه فقاعات دوماً ^^!)

☒ في تحضير مستحلب من نمط ز/م حصراً نضيف الطور المائي إلى الطور الزيتي .

☒ كيف ينتقى العامل الاستحلابي ؟

1) تبعاً لنمط المستحلب الذي نريد تحضيره ← ز/م العامل ل HLB<7

م/ز العامل ل HLB> 7

2) تبعا للمادة الدسمة (الزيت) المستخدمة الذي يمثل الطور الخارجي أو الداخلي حسب نمط المستحلب حيث يجب أن ننتقي عامل له HLB مساو لـ HLB الفضلى للزيت .وإذا استخدمنا عاملين (نجمع توازنهما).