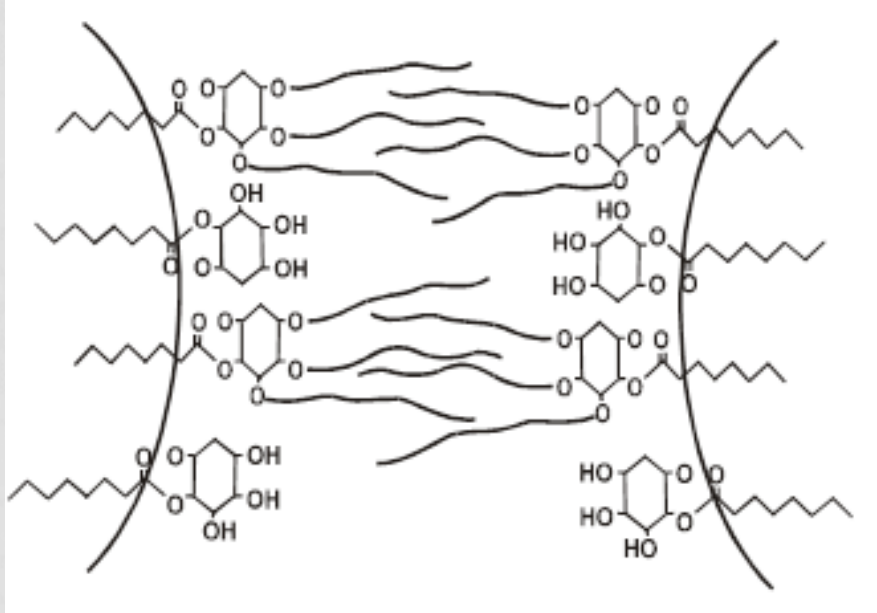


المستحلبات ج 3

2- طبيعة العامل الاستحلابي في
سطح الفصل - الحماية الفراغية

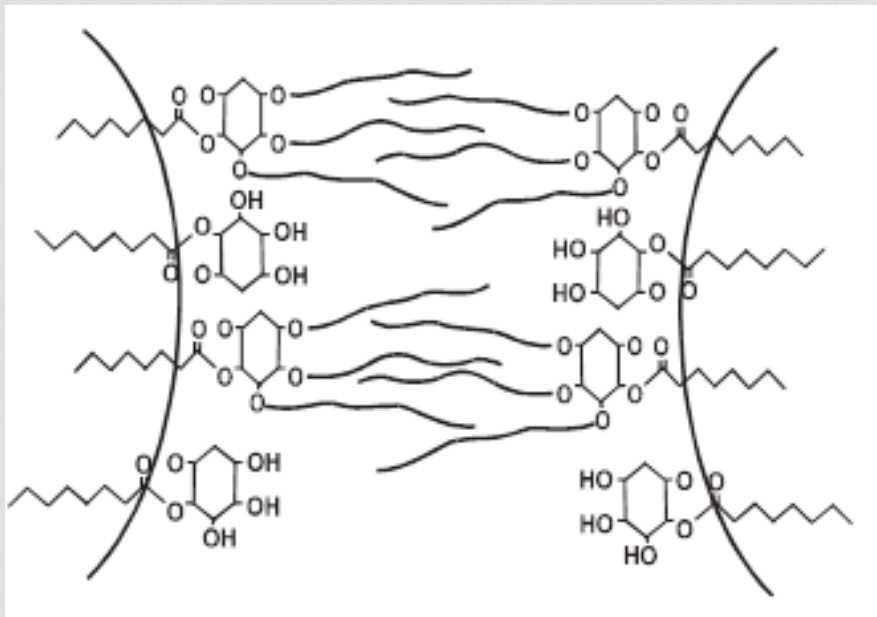
1-2- التثبيت باستعمال المواد الفعالة سطحياً عديمة الشحنة

- تكون المستحلبات المثبتة باستعمال المواد الفعالة سطحياً عديمة الشحنة في حالة التجمع إذا كان تركيز الطور المبعثر كافياً لإحداث تقارب الأجزاء المبعثرة.
- في هذه الحالة، لا تشكل شحنة الأجزاء الكهربائية إلا عاملاً ثانوياً في الثبات، بينما يكون للتثبيت الفراغي Steric Stabilization الدور الرئيسي في ثبات المستحلب.



- تكون الأجزاء المبعثرة قريبة جداً بعضها من بعض، وتكون الطبقات الممتزة من المادة الفعالة سطحياً متلامسة عملياً.

- تزداد فعالية تلك العوامل في ثبات المستحلب عند استعمال مزيج عوامل استحلابية. أحدهما أكثر حباً للماء والآخر أكثر حباً للزيت



إمكانية انشغال سطح الفصل
 بشكل أفضل بجزئيات
 العاملين الاستحلابيين،
 وتكون **بنية متماسكة** بين
 سلاسل أكسيد الاثيلين.
 ويتم ذلك بشكل أكبر كلما
 ثبتت تلك السلاسل جزئيات
 من الماء بواسطة **روابط**
هيدروجينية. الأمر الذي
 يسهم أيضاً في **تدعيم** بنية
 الطبقة التي تشكلها جزئيات
 العامل الاستحلابي في
 سطح الفصل.

2-2- التثبيت بواسطة الجزيئات الضخمة

- الغروانيات المائية كالصمغ العربي والجيلاتين والمثيل سلولوز (مواد ذات جزيئات ضخمة).
- غلاف صلب متعدد الطبقات ذو خصائص لزجة ومرنة.
- بما أن هذه المواد محبة للماء فهي تعطي فقط مستحلبات من نمط ز / م.
- امتزاز أو تثبيت الجزيئات الضخمة في سطح الفصل بطيئاً نسبياً وغير قلوب من الناحية العملية.

- يتوقف ثبات المستحلبات، المثبتة باستعمال المواد ذات الجزيئات الضخمة، بصورة أساسية على تماسك الغلاف المتشكل في سطح الفصل وصلابته ومرونته.
- كما أنها تزيد من لزوجة الطور المائي المستمر مما يخفف من ظاهرة التقشيد.
- تعمل على تشكيل تجمعات من الأجزاء عن طريق امتزاز الجزيئة الضخمة على سطح الأجزاء المجاورة.

2-3- التثبيت بواسطة المواد الصلبة الناعمة

- تكون تلك المواد ناعمة جداً.
- غير منحلة في طورى المستحلب.
- تتمتع بالخصائص التي تجعلها متوضعة في سطح الفصل بين طورى المستحلب.

يتعلق نمط المستحلب الناتج بدرجة تبلل أجزاء المادة الصلبة بكل من طوري المستحلب.

- ميالة إلى الطور المائي: تعطي مستحلبات نمط ز / م (كالبانثونيت والسيليس وهيدروكسيدات المعادن الثقيلة Ca, Al, Mg).

- ميالة إلى الطور الزيتي: تعطي مستحلبات نمط م / ز (كالفحم الحيواني والغرافيت).

- يتدخل في توضع أجزاء المادة الصلبة في سطح الفصل ثلاث قيم للتوتر في سطح الفصل: **توص/ز**، **توز/م**، **توص/م**

- تتشكل المستحلبات فقط في حال **توز/م** < **توص/م + توص/ز**

- ترتبط فعالية المواد الصلبة في إعطاء مستحلبات ثابتة بحالتها الفيزيائية وعلى الأخص بقيمة سطحها النوعي، فكلما كانت المادة الصلبة المستعملة في تثبيت المستحلب أكثر نعومة كان المستحلب الناتج أكثر ثباتاً، لهذا تكون هيدروكسيدات المعادن الثقيلة المرسبة حديثاً (بشكل ناعم جداً) أكثر فعالية بكثير مما لو كانت بشكل مسحوق مجفف.

3- لزوجة المستحلبات

• تؤثر لزوجة المستحلبات في:

✓ **ثبات** المستحلبات.

✓ **إمكانية استعمالها:**

حقنها، تناول مقادير دوائية متساوية، سهولة وانتظام تعبئتها وإخراجها من أوعيتها، سهولة مدها على الجلد...

تعتبر المستحلبات من حيث خصائصها الانسيابية من السوائل **اللانويوتونية**، ويغلب عليها النموذج **شبه البلاستيكي**.

العوامل المؤثرة في لزوجة المستحلبات

1- الطور الداخلي:

- آ- نسبة الطور المبعثر.
- ب- التأثير المتبادل بين الأجزاء وتشكيل تجمعات.
- ج- أبعاد الأجزاء المبعثرة وتجانس هذه الأبعاد.
- د- اللزوجة الخاصة بالطور الداخلي والتي تتعلق بطبيعته الكيميائية.

2- الطور المستمر:

- آ- لزوجة الطور المستمر ووجود مواد مزيّدة للزوجة.
- ب- التركيب الكيميائي للطور المستمر، وقطبيته، وقيمة باهائه.
- ج- تركيز الكهارل إذا كان الوسط قطبياً.

3- العامل الاستحلابي

- آ- الطبيعة الكيميائية للعامل الاستحلابي.
- ب- تركيز العامل الاستحلابي ودرجة انحلاله في كل من الطور الداخلي والطور الخارجي، ونمط المستحلب.
- ج- ثخانة طبقة العامل الاستحلابي المتشكلة في سطح الفصل وخصائصها الانسيابية.

النسبة الحجمية للطور المبعثر:

يمكن القول بعامية أن لزوجة المستحلبات **تزداد** كلما ازدادت **النسبة الحجمية** للطور المبعثر.

لا تزداد لزوجة المستحلب بشكل مطلق مع ازدياد نسبة الطور المبعثر، إذ **تنخفض** هذه اللزوجة **فجأة** عند حدوث ظاهرة **انقلاب** المستحلب بنتيجة **ازدياد نسبة الطور المبعثر** إلى الحد الذي يسبب حدوث تلك الظاهرة.

أبعاد الأجزاء المبعثرة:

كلما كانت الأجزاء المبعثرة في مستحلب ما صغيرة، ازدادت لزوجة ذلك المستحلب بسبب ازدياد سطح الفصل وبالتالي ازدياد قوى الاحتكاك والتأثير المتبادل بين الأجزاء.

تجانس أبعاد الأجزاء:

المستحلب الذي يتميز بمنحني توزع ضيق لأبعاد أجزائه المبعثرة يكون أكثر لزوجة من المستحلب الذي يكون منحني توزع أبعاده أجزائه واسعاً، وإن كان البعد الوسطي للأجزاء في الحالتين متماثلاً.

4- أشكال عدم ثبات المستحلبات

تبدي المستحلبات في أثناء التخزين أو في أثناء تحضيرها أشكالاً مختلفة من عدم الثبات الفيزيائي كأنفصال طوري المستحلب أو الانكسار، والتجمع، والتقشيد، وتغير نمط المستحلب أو انقلاب المستحلب.

1- انفصال المستحلب أو الانكسار

- نقص سريع في سطح الفصل، يصبح في حدوده الدنيا عندما ينفصل طوراً المستحلب انفصلاً كاملاً.
- ظاهرة غير قلوبية.
- إعادة تشكيل المستحلب تتطلب إجراء عملية استحلاب جديدة.
- اندماج القطيرات هو الحادثة الرئيسة.

يتم **الاندماج** بعامة وفق مرحلتين متميزتين:

✓ حالة اندماج بدئي سريع:

يرتبط النقص البدئي السريع في عدد القطيرات مباشرة بصيغة أو **بتركيب المستحلب**، لأن هذه الحالة تتعلق بصورة أساسية **بحدود التوازن في سطح الفصل**.

✓ تتلوها حالة اندماج بطيء:

تعبّر عن تخرب المستحلب فيما بعد، وتتعلق بدرجة **النعومة (أبعاد الأجزاء)** التي تميز المستحلب عند حدوث التوازن في سطح الفصل. فكلما كانت الأجزاء صغيرة في تلك المرحلة، كان المستحلب أكثر ثباتاً خلال مدة تخزينه.

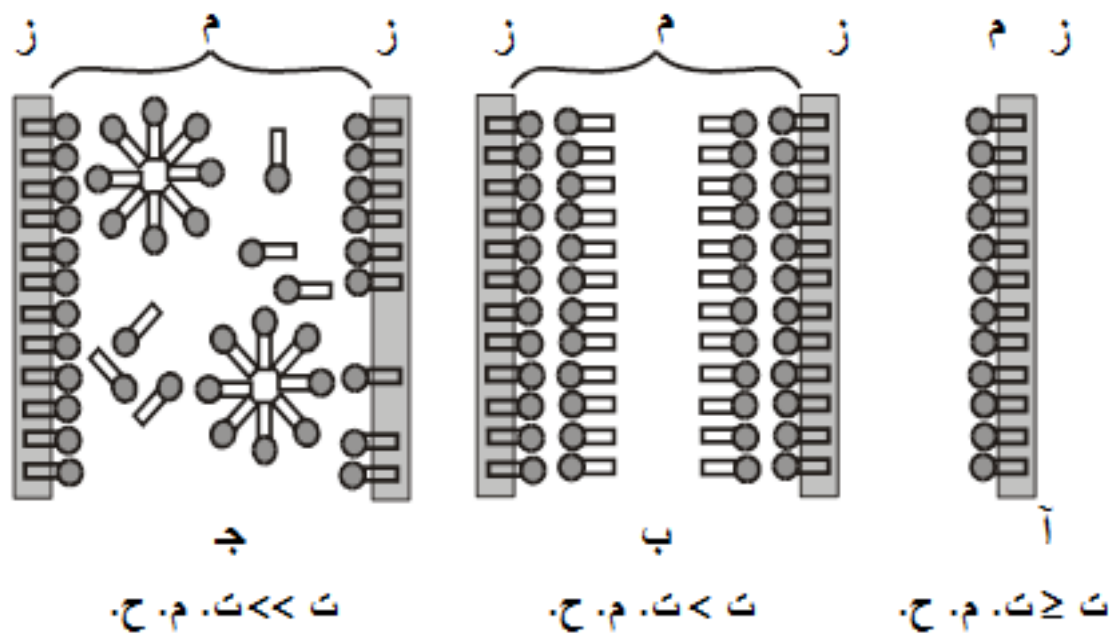
الانتشار الجزيئي Molecular Diffusion:

- تشكل قطيرات كبيرة على حساب القطيرات الصغيرة **دون تماس** مباشر بينها.
- القطيرات الصغيرة جداً تتصف بخصائص فيزيائية مختلفة عن خصائص القطيرات الأكبر وتتميز بدرجة انحلال أكبر.
- تصبح الأجزاء الصغيرة جداً (0.05 - 0.5 ميكرومتر) **غير ثابتة** من الناحية **الترموديناميكية** مقارنة مع الأجزاء الأكبر، وتميل إلى **الانحلال** في الوسط المستمر بينما **يزداد حجم** الأجزاء الأكبر على حسابها.
- كلما ازدادت **قطبية** الطور الزيتي المبعثر، **نقص ثبات** المستحلبات المحضرة من نمط **ز/م**. لذلك لمعالجة عدم الثبات الناتج من حادثة الانتشار الجزيئي يمكن إضافة كمية قليلة من مادة قليلة الانحلال جداً في الماء (مثل فحوم هيدروجينية ذات سلسلة طويلة).

2- التجمع

- حادثة تجمع القطيرات تشكل المرحلة النهائية في عدم ثبات المبعثرات الغروانية، ولا تعرض المستحلبات بالضرورة للتخرب.
- بينما في المعلقات؛ يعد تجمع الأجزاء المبعثرة وفق شروط محددة حادثة مرغوب فيها.
- يفسر التجمع في بعض الحالات الخاصة بتشكيل روابط بين المجموعات المحبة للزيت تعمل على تجمع الأجزاء

تتشكل، حسب هذه النظرية، في سطح الفصل بين الزيت والماء **طبقة ثنائية الجزيئات** من العامل الاستحلابي إذا كان تركيزه **أعلى** بقليل من التركيز المذيبي الحرج. فيصبح سطح القطيرات في هذه الحالة **محباً للزيت**، ويحدث التجمع بتشكيل **روابط** محبة للزيت بين القطيرات.



بزيادة تركيز العامل الاستحلابي في الوسط، تنتظم جزيئاته على شكل **مذيئات** مما يؤدي إلى **زوال** الروابط المحبة للزيت، وتعود القطيرات للتبعثر.

3- التقشد (أو الترسيب)

هو نزوح الأجزاء المبعثرة في المستحلب نحو الأعلى (أو الأسفل) مسكلة مستحلباً مركزاً نتيجة لنقص المسافة بين الأجزاء.

ويتميز هذا النوع من عدم الثبات بظهور طبقة رقيقة من الطور المستمر في أسفل المستحلب (أو في أعلاها).
تسمى هذه الحادثة:

❖ **التقشد** عندما يكون الطور المبعثر أقل كثافة من الطور المستمر (مستحلبات من نمط ز/م).

❖ **الترسيب** عندما يكون الطور المبعثر هو الأكثر كثافة (مستحلبات من نمط م/ز).

• تقدر سرعة التقشد أو الترسيب بعامة وفق علاقة ستوكس

$$\text{سر} = \frac{2r^2(\rho_2 - \rho_1)g}{9\eta}$$

حيث:

سر = سرعة التقشد أو الترسيب
ر = نصف قطر الأجزاء (القطيرات)
ك₁ ، ك₂ = كثافة طوري الجملة المبعثرة
ث = تسارع الثقالة
ل₀ = لزوجة الطور المستمر

- التقشد (أو الترسب) نظرياً حادثة **قلوبية** لأنه من الممكن **إعادة بعثرة** الأجزاء بشكل **متجانس** بإجراء عملية رج بسيطة.

- ولكن تسهل هذه الحادثة ظاهرة اندماج القطيرات نظراً لأنها تؤدي إلى نقص كبير في المسافة التي تفصل بين الأجزاء.

- يمكن أن تحدث أشكال عدم ثبات المستحلبات السابق ذكرها، التقشد (أو الترسب) والتجمع والاندماج، في الوقت نفسه. كما يمكن أن يؤثر بعضها في البعض الآخر.

تأخير التقشد (أو الترسيب) يمكن أن يتم بصورة أساسية عن طريق التحكم في:

- الخصائص الانسيابية للمحضر.
- لزوجة الطور المستمر.
- تشكل حاجز مناسب من جزيئات العامل الاستحلابي في سطح الفصل.

4- تغير نمط المستحلب أو انقلاب المستحلب

• يؤدي ذلك في أغلب الأحيان إلى انفصال المستحلب أو انكساره. يحدث هذا الانقلاب أحياناً بسبب **البنية الكيميائية** للعامل الفعال سطحياً.

• تحدث هذه الظاهرة بخاصة في المستحلبات من نمط **ز / م**، المحضرة باستعمال **صابون قلوي** كعامل استحلابي، عندما يضاف إليها **شوارد** Ca^{++} أو Mg^{++} أو Zn^{++} .

4- تغير نمط المستحلب أو انقلاب المستحلب

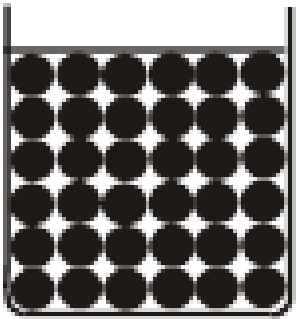
- يتشكل في هذه الحالة **صابون معدني أكثر حياً للزيت**، نظراً لوجود جذرين محبين للزيت في جزيئاته، وهو لهذا السبب **يوجه** المستحلب، الذي كان من نمط ز / م، إلى **النمط المعاكس (م/ز)**.

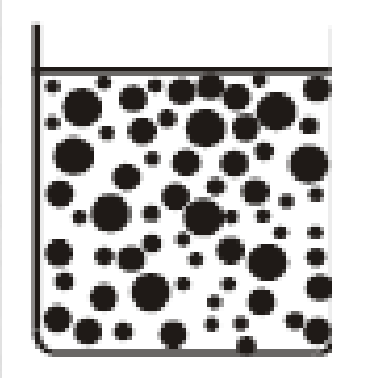
- من الممكن إعادة تشكيل المستحلب الأساسي بعد استعمال كمية إضافية من العامل الاستحلابي المستعمل في البداية.

يتغير نمط المستحلب أيضاً عندما يستعمل الطور المبعثر بتركيز أعلى من الحد الأقصى الذي يستطيع المستحلب استيعابه.

- **نظرياً**، يصل التركيز الاعظمي من الطور المبعثر الذي يمكن استعماله إلى **74 %** تقريباً.

- تشكل النسبة الباقية (**26 %**) **الفراغات** بين القطيرات التي يشغلها الطور المستمر.





من الممكن عملياً أن **يتجاوز** الطور المبعثر التركيز **74 %**، في حالة مستحلبات من نمط **ز / م**، وذلك بسبب **عدم تجانس** أبعاد القطيرات في المستحلب، كذلك قابلية **انضغاط** القطيرات السائلة.

في هذه الحالة **يزداد** احتمال تعرض المستحلب **لتغيير نمطه** بشكل كبير.

- في مستحلبات نمط **م / ز**، عند تجاوز تركيز الطور المبعثر **40%** يحدث غالباً تبدل في نمط المستحلب، بسبب صعوبة تثبيت المستحلبات من نمط م / ز:
- عدم وجود التنافر الذي تسببه الشححات الكهربائية.
- الجذور المحبة للزيت للعامل الاستحلابي **لا تؤمن** للقطيرات المبعثرة **حماية فراغية كافية** (كالتى تؤمنها سلاسل أكسيد الاثيلين في حالة مستحلبات من نمط ز / م).

تأثير درجة الحرارة في حادثة انقلاب المستحلب:

- تأثير كبير
- ارتفاع درجة الحرارة **يغير من الخصائص المحبة للماء** والمحبة للزيت لجزيئات العامل الاستحلابي في سطح الفصل.
- **ينقص تمييه** المجموعات المحبة للماء في جزيئات العامل الفعال سطحياً عديم الشحنة **كلما ارتفعت درجة الحرارة**، ويصبح العامل أكثر حياً للزيت.
- مما يؤدي إلى انقلاب المستحلب من نمط ز / م إلى نمط م / ز .
- درجة الحرارة التي تحدث عندها هذه الظاهرة تسمى **درجة حرارة انقلاب الطور أو درجة حرارة تغير الطور.**