

المستحلبات ج٢

التوازن المائي الزيتي (ت م ز)
في العوامل الفعالة سطوحيا

- يمكن تصنيف العوامل الفعالة على السطح حسب قيمة التوازن المائي الزيتي (ت. م. ز.) لجزيئاتها.
- تتناسب قيمة ت. م. ز. للمادة الفعالة سطحياً طرداً مع قوة المجموعة المحبة للماء في الجزيئة.
- ✓ مرتفعة : الجزيئ أكثر حباً للماء.
- ✓ منخفضة : الجزيئ أكثر حباً للزيت.
- ✓ القيمة 7 : للجزيئ الميل نفسه للطور المائي وللطور الزيتي.

• قيم ت. م. ز. لأمزجة مواد فعالة سطحياً هي قيم **مضافة**.

• أي عندما يحضر مزيج مؤلف من مادتين فعاليتين سطحياً أو أكثر، فإن قيمة ت. م. ز. للمزيج الناتج تساوي **مجموع** قيم ت. م. ز. للمواد الداخلة في المزيج، على أن تؤخذ بالاعتبار **النسبة** التي تدخل فيها كل مادة في هذا المزيج.

• تطبق هذه القاعدة بخاصة عندما يكون المزيج مؤلفاً من مواد فعالة سطحياً ذات طبيعة كيميائية واحدة.

• تحدد قيم ت. م. ز. للمواد الفعالة سطحياً باستخدام علاقات أو طرائق مختلفة، وذلك حسب طبيعة هذه المواد.

• بالنسبة لاسترات الأحماض الدسمة مع كثيرات الغول **سهلة التصبن**، يمكن حساب قيمة ت. م. ز. اعتماداً على قيمتي قرينة التصبن وقرينة الحمض وذلك وفق علاقة **غريفن** الآتية:

$$ت. م. ز. = 20 (1 - ت / ح)$$

حيث:

ت = قرينة تصبن الاستر.
ح = قرينة الحمض
للحمض الدسم المتحرر.

بالنسبة للاسترات **صعبة التصبن** كالشموع ومشتقات اللانولين مع أكسيد الاتيلين، تستخدم العلاقة الآتية في حساب قيمة ت. م. ز. :

$$ت. م. ز. = (ن + و) / 5$$

حيث: ن = النسبة المئوية لوزن مجموعات أكسيد الاتيلين في الجزيئة.
و = النسبة المئوية لوزن كثير الغول.

عندما تكون جزيئة المادة الفعالة سطحياً متكونة عملياً من مجموعات أكسيد الاتيلين، فإن العلاقة السابقة تصبح على الشكل الآتي:

$$ت. م. ز. = ن / 5$$

- بالنسبة للمواد الفعالة سطحياً المتشردة، فإن قيمة التوازن المائي الزيتي لا تتبع قاعدة وزنية. إذ تتميز جزيئات تلك المواد بعامة باحتوائها على **قسم محب للماء ذي وزن جزيئي منخفض** يزيد، عند التشرّد، من الخاصّة المحبة للماء.

- في هذه الحالة، من الممكن حساب قيمة ت. م. ز. للمادة الفعالة سطحياً وفق علاقة **دافيس Davies**. حيث حُدِّدَ لكل مجموعة أو وظيفة كيميائية موجودة في جزيئة المادة رقم يُعبِّرُ عن حب هذه المجموعة أو الوظيفة للماء أو للزيت. (وذلك حسب الحجم الذي تشغله المجموعات في الفراغ والتأثيرات المتبادلة بينها)، على أن تكون الأرقام التي تعبر عن المجموعات **المحبة للماء موجبة**، والأرقام التي تعبر عن المجموعات **المحبة للزيت سالبة**.

• لحساب قيمة ت. م. ز. لجزئية مادة فعالة سطحياً وفق هذه الطريقة، **تجمع الأرقام** التي تميز المجموعات المحبة للماء (أرقام موجبة)، وتجمع الأرقام التي تميز المجموعات المحبة للزيت (أرقام سالبة)، ثم يضاف ناتج الجمع الجبري لهذين النوعين من الأرقام **إلى الرقم 7** للحصول على **قيمة ت. م. ز.** للمادة.

• من الممكن الاعتماد على قيم التوازن المائي الزيتي للمواد الفعالة سطحياً في تحديد التطبيقات العملية المختلفة لهذه المواد. إذ تختلف مجالات تطبيق المواد الفعالة سطحياً باختلاف قيم ت. م. ز. لها.

ت. م. ز.	مجال التطبيق
3 - 1.5	مواد مضادة للرغوة
6 - 3	عوامل استحلابية م / ز
9 - 7	عوامل مبللة
18 - 8	عوامل استحلابية ز / م
15 - 13	منظفات
18 - 15	عوامل مساعدة على الانحلال

نظرية ثبات المستحلبات

لا يشكل انخفاض التوتر في سطح الفصل، الذي ينتج من إضافة العامل الاستحلابي، العامل الوحيد في ثبات المستحلبات. فمستحلبان متميزان بالقيمة نفسها من التوتر في سطح الفصل لا يبديان بالضرورة الثبات نفسه. إذ إن هنالك عوامل أخرى تتدخل في ثبات المستحلب أهمها:

- التأثير المتبادل (التآثر) الذي يوجد بين الأجزاء المبعثرة.
- شكل أو طبيعة الطبقة الرقيقة (الفلم) التي تتشكل في سطح الفصل.
- لزوجة الطور المستمر للمستحلب.

1- التأثير المتبادل (التآثر) بين الأجزاء:

تكون الأجزاء المبعثرة في وسط سائل خاضعة لنوعين من القوى:

- أ - قوى **التنافر** الكهربائي التي توجد بين الطبقات الكهربائية المضاعفة للأجزاء.
- ب - قوى **تجاذب** لوندن - فان درفال London-Van der Waals التي تتعلق بطبيعة مكونات الأجزاء.

1-1- الطبقة الكهربائية المضاعفة للأجزاء

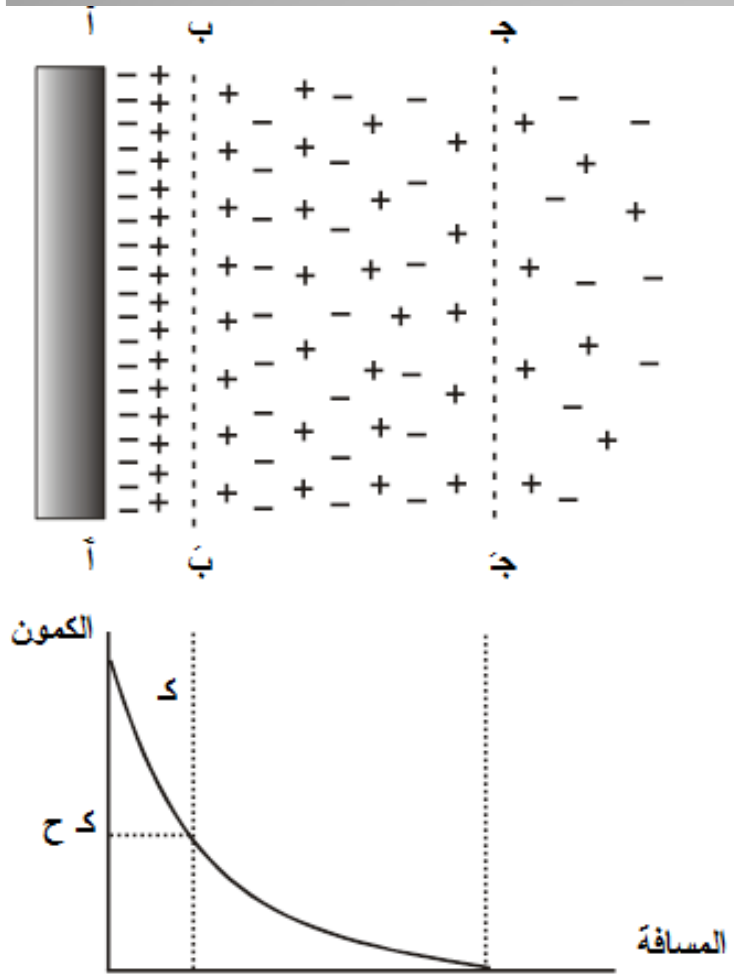
تحمل الأجزاء المبعثرة في وسط سائل شحنة كهربائية على سطحها.

يمكن أن تكون ذات مصادر مختلفة:

- التثرد على سطح المواد المبعثرة عندما وجودها في وسط مائي.
- الامتزاز على سطح الأجزاء المبعثرة لشوارد تأتي من الوسط المستمر (مثل العوامل الفعالة على السطح).
- الاحتكاك بين الأجزاء المبعثرة والوسط المستمر مسبباً ظهور شحنة كهربائية.

• تكتسب الأجزاء المتميزة **بثابتة عزل كهربائي منخفضة** والمبعثرة في وسط ذي ثابتة عزل كهربائي مرتفعة شحنة **سالبة** (حالة قطيرات الزيت المبعثرة في وسط مائي: مستحلب من نمط ز / م)

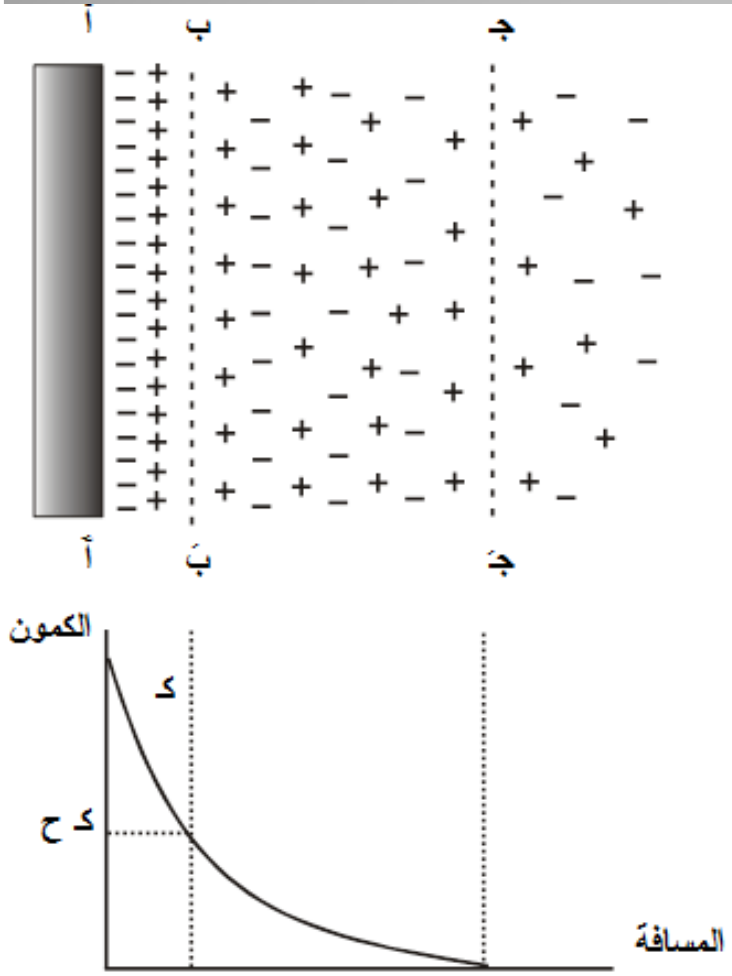
• بينما تكون الأجزاء المتميزة بثابتة العزل الكهربائي **المرتفعة** والمبعثرة في وسط ذي ثابتة عزل كهربائي منخفضة ذات شحنة **موجبة** (حالة مستحلب من نمط م / ز).



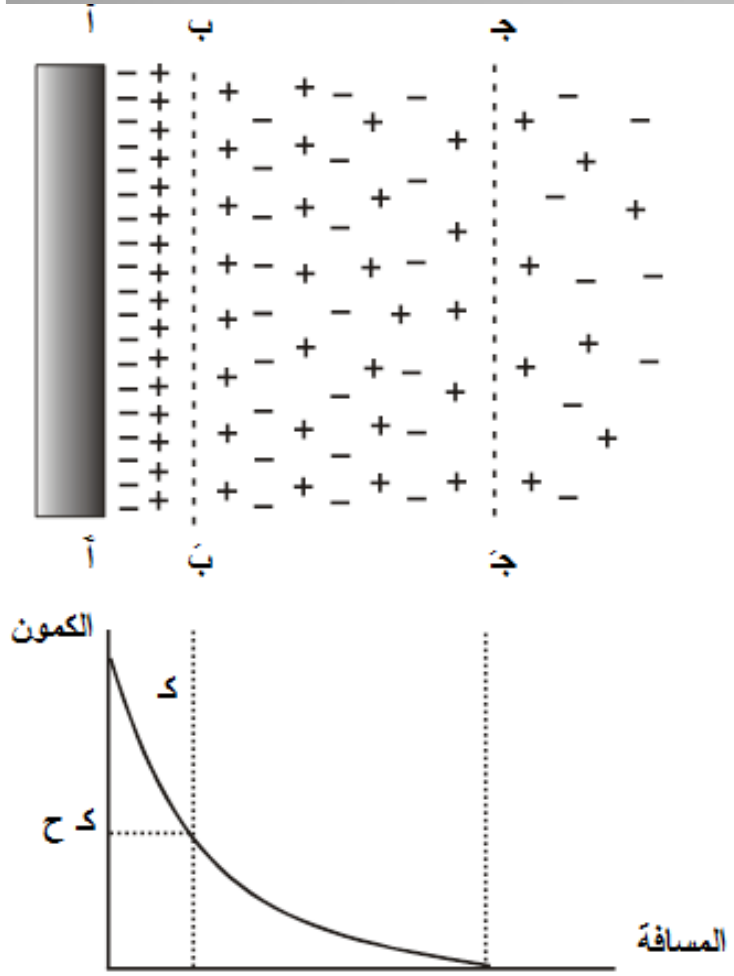
- الطبقة آ آ :
- طبقة الشوارد الأساسية؛
المسؤولة عن شحنه الأجزاء.
- المستوى ب ب :
- مستوى حركة الأجزاء؛
يحدد طبقة الشوارد
المعاكسة المرتبطة بالأجزاء
(الطبقة الصلبة).
- الطبقة المحددة
بالمستويين ب ب و ج ج :
- زيادة من الشوارد ذات
الإشارة المعاكسة

توجد أيضاً شوارد من نفس إشارة الشوارد الأساسية، بفضل القدرة الحركية الناتجة عن الحركة الحرارية (**الحركة البروانية**) والتي تكون أكبر من قوى التنافر التي توجد في تلك المنطقة بين شوارد من الإشارة نفسها. تسمى هذه الطبقة **طبقة انتشار الأجزاء**.

- بعد المستوى جـ جـ ، تتوزع الشوارد المختلفة بصورة متعادلة.



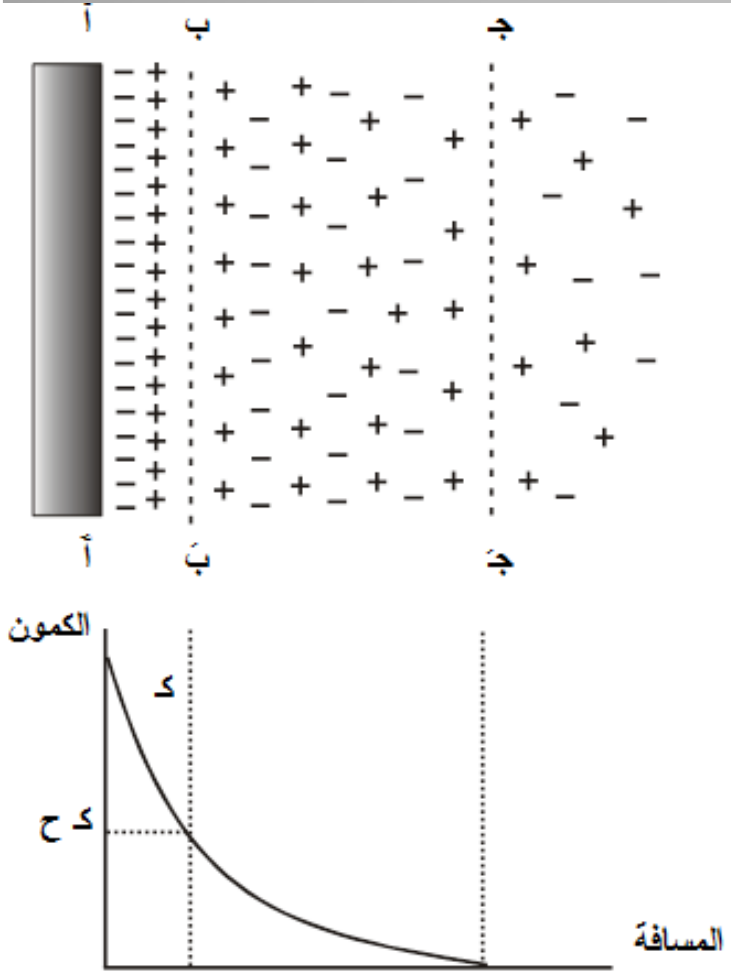
تشكل الطبقة الصلبة والطبقة المنتشرة مجموعة تسمى **الطبقة المنتشرة المضاعفة**.



عند تمثيل تغيرات الكمون الكهربائي للأجزاء المبعثرة بدلالة المسافة يلاحظ:

- فرق كمون بين سطح الأجزاء ونقطة الاعتدال. يمثل هذا الكمون، والذي يسمى **الكمون الكلي**، الشحنة الكلية للأجزاء.

- يلاحظ هبوط سريع في الكمونات في الطبقة الصلبة نتيجة للتعديل الجزئي لشحنة الأجزاء من قبل الشوارد المعاكسة.
- نقص تدريجي في الكمونات في الطبقة المنتشرة حتى نقطة الاعتدال.
- فرق الكمونات الذي يوجد بين مستوى الحركة ونقطة الاعتدال يسمى الكمونات الكهرحركية (ك ح) للأجزاء



• قيمة هذا الكمون هي التي **تؤخذ بالاعتبار** عند تقدير قوة التنافر بين الأجزاء. لأنه من الممكن **تحديد** هذه القيمة بقياس حركية الأجزاء بواسطة الرحلان الكهربائي
Electrophoreses

• ومن **غير الممكن عملياً** قياس الكمون الكلي عند سطح الأجزاء. لأن الأجزاء لا تتحرك وحدها وإنما مع الطبقة التي تحيط بها (الطبقة الصلبة).

1-2- تطبيق نظرية ثبات الغروانيات على المستحلبات

الأجزاء المبعثرة، التي يمكن أن يلتقي بعضها مع بعض بتأثير الحركة البروانية، خاضعة لنوعين من القوى التي تؤثر من مسافة بعيدة نسبياً عن سطح الأجزاء:

➤ **قوى التنافر الكهربائي**

➤ **قوى تجاذب لوندن - فان درفال**

التأثير المتبادل:

➤ قوى التنافر أكبر من قوى التجاذب يتشكل حاجز فعال

يعترض تلاقي الأجزاء

➤ إذا كانت قوة هذا الحاجز مساوية للقدرة الحركية التي تسبب حركة الأجزاء (القدرة الحرورية)، فإنه لا يمنع من

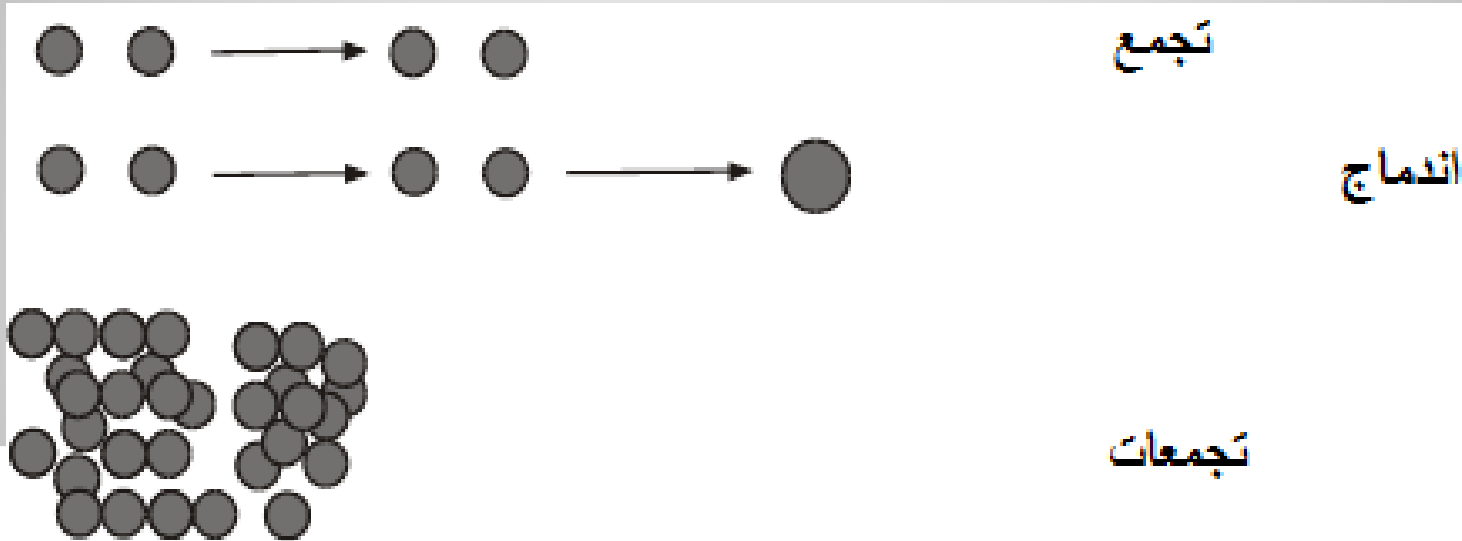
تجمع الأجزاء وإنما يؤخره فقط

➤ إذا كانت قوة الحاجز أكبر من القدرة الحرورية، فإن ذلك يؤدي

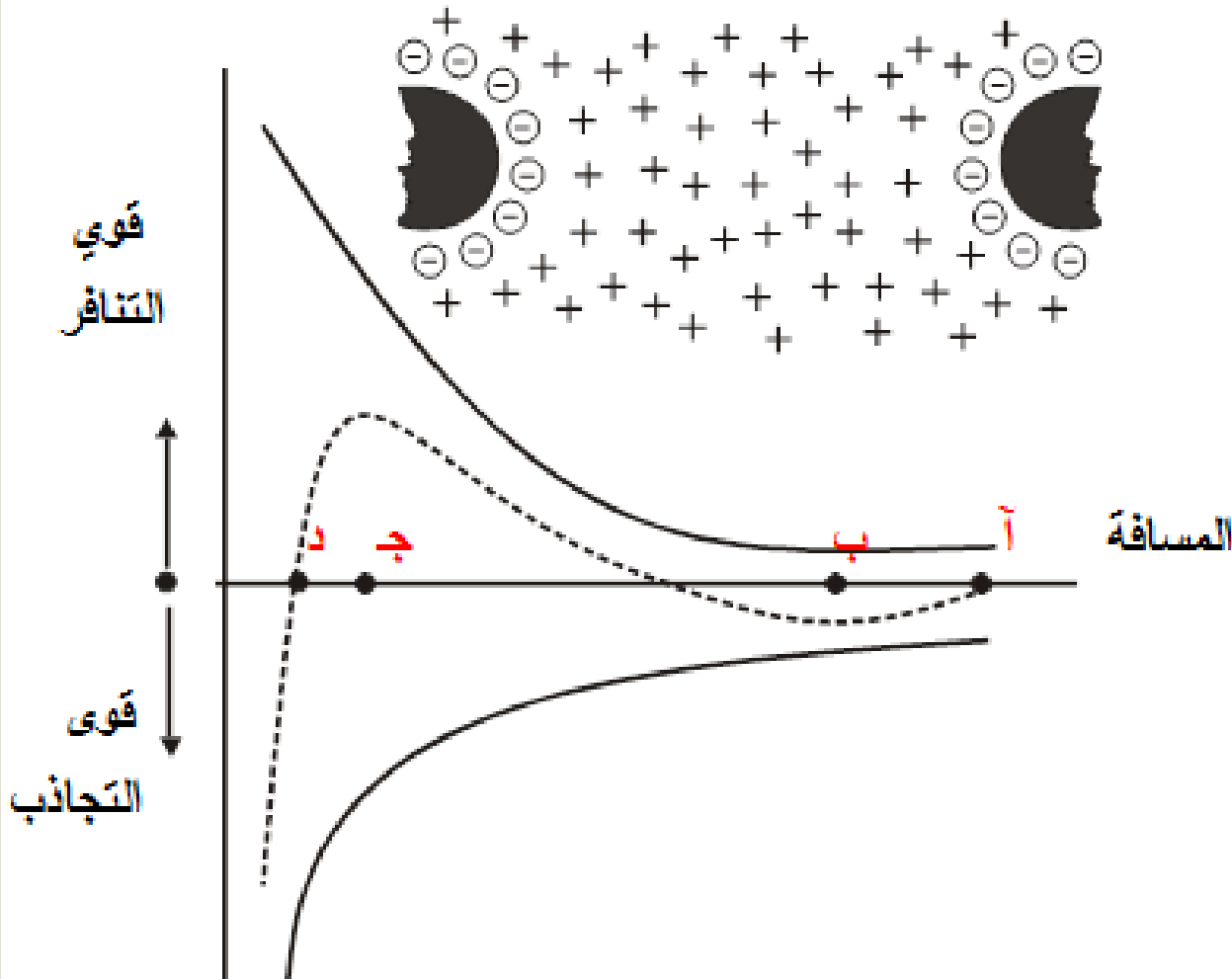
إلى **عدم تجمع الأجزاء**

تمثل هذه الظاهرة، والتي تسمى **بالتجمع أو التراكم**، الحد الأقصى للتقارب بين الأجزاء. ويمكن أن تؤدي هذه الحالة إلى **اندماج** قطيرات المستحلب بعضها مع بعض إذا لم تكن طبقة العامل الاستحلابي في سطح الفصل بين طورَي المستحلب ذات مقاومة ميكانيكية كافية.

- من الممكن أن يبقى المستحلب ذو الأجزاء المتجمعة ثابتاً لمدة طويلة بدون أن يحدث اندماج

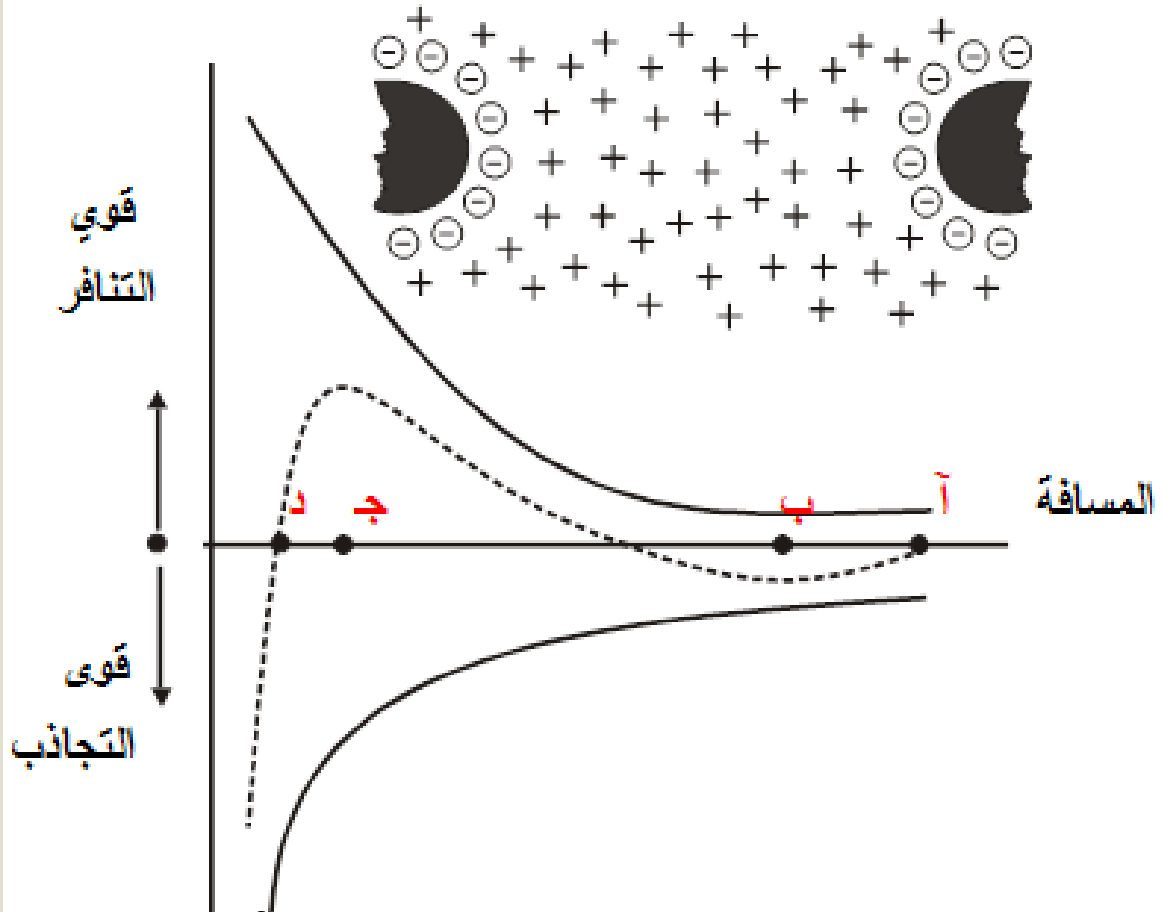


- تتغير قيمتا قوى التنافر وقوى التجاذب بتغير المسافة بين الأجزاء. فهما تنقصان كلما كانت المسافة بين الأجزاء كبيرة



منحنى محصلة
القوى (منحنى
التأثر) بدلالة
المسافة

- المحصلة تكون صفراً عندما تكون المسافة بين الأجزاء كبيرة (النقطة أ)

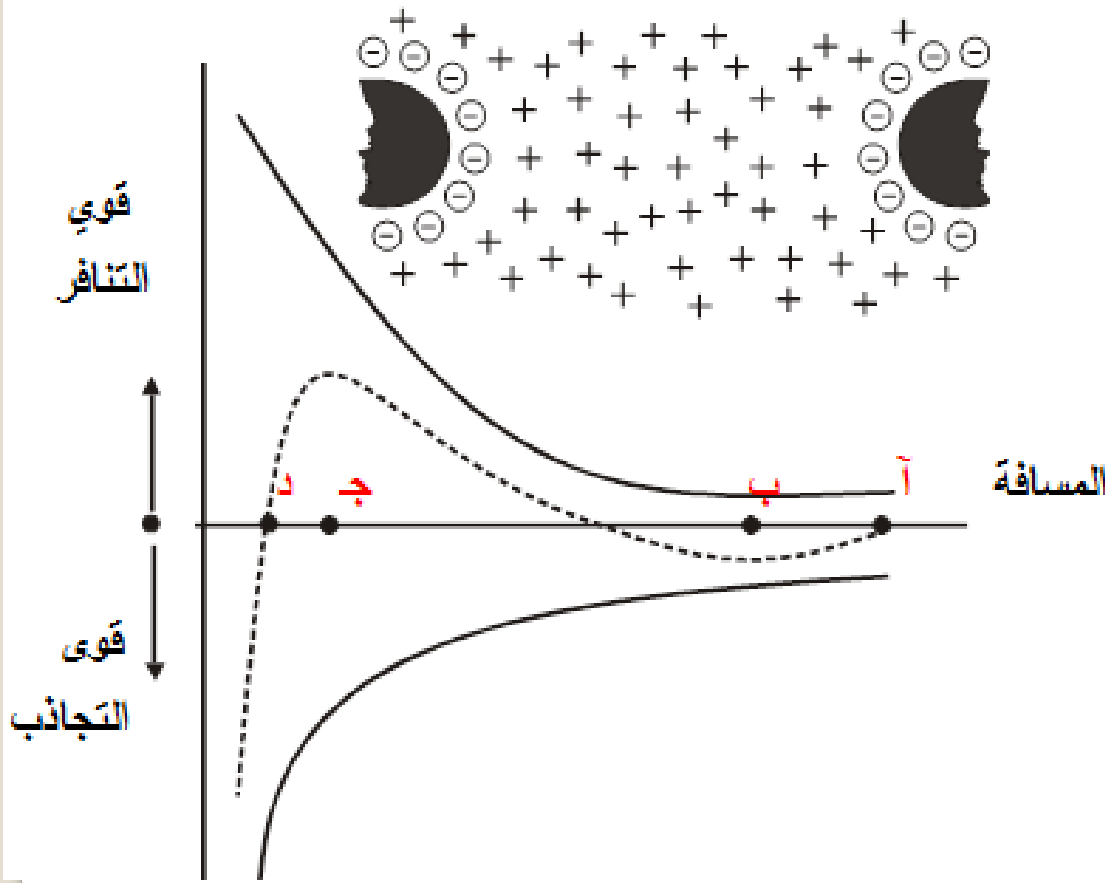


بنقصان المسافة تصبح قوى التجاذب أكبر بقليل من قوى التنافر، نظراً لهبوط قوى التنافر بصورة أسرع بدلالة المسافة، وتخضع الأجزاء لقوى جذب ضعيفة (النقطة

ب).

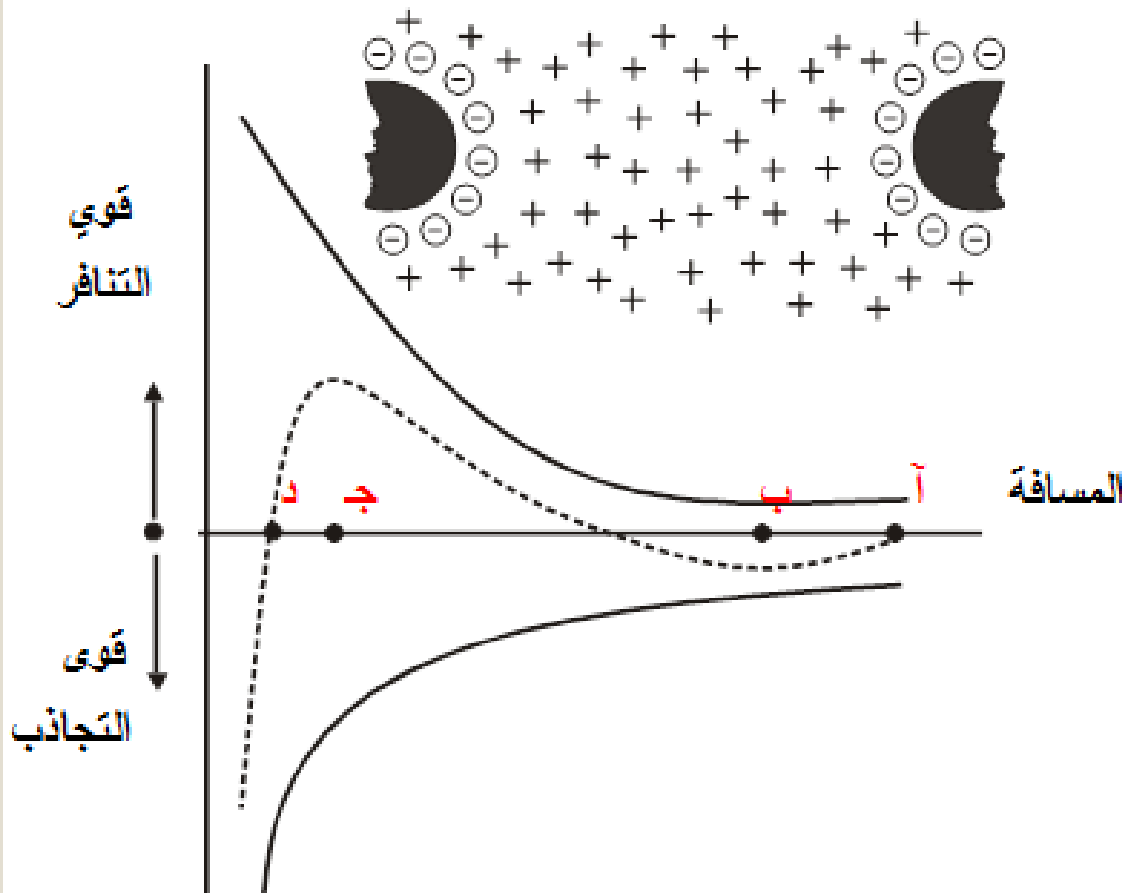
تسمى هذه المنطقة بالحد الأدنى الثانوي لمنحني التأثير

- تسبب قوى الجذب الضعيفة التي تخضع لها الأجزاء في تلك المنطقة تشكّل تجمعات هشة تتضمن عدداً من الأجزاء التي يفصل بينها سائل الطور المستمر



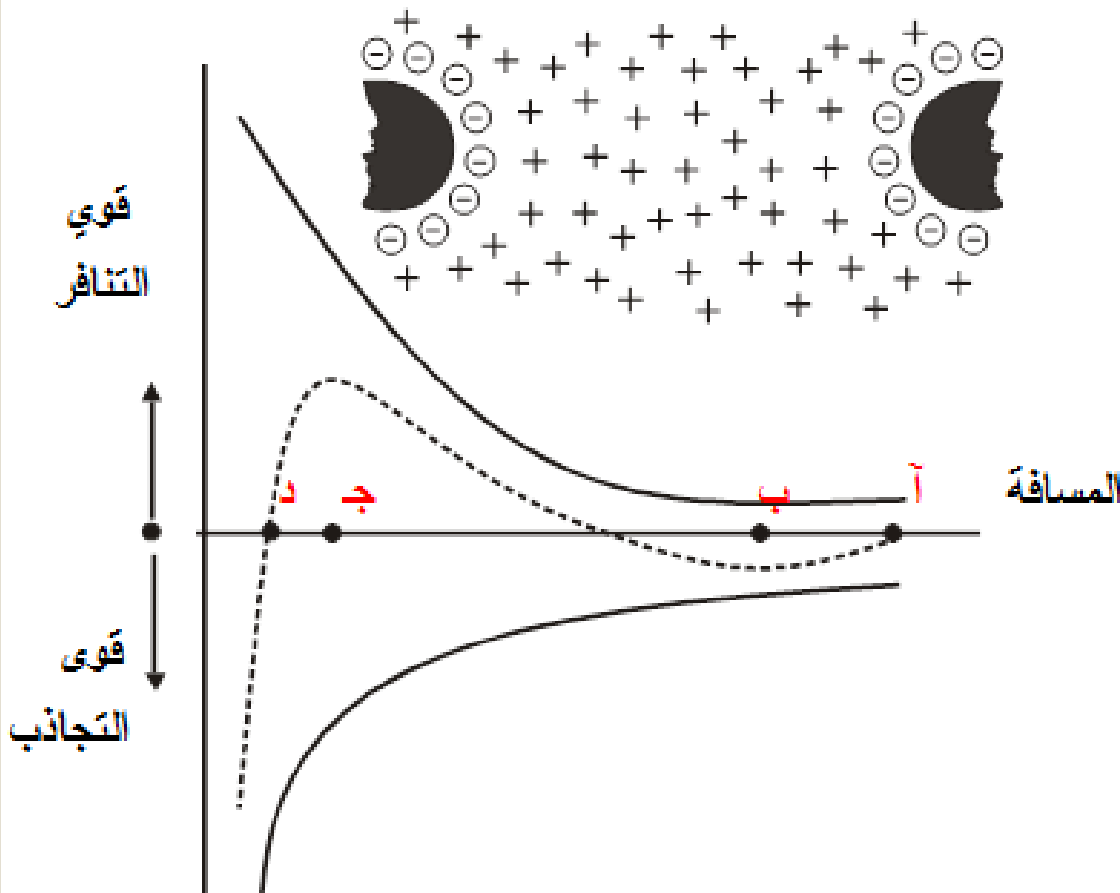
تمثل هذه التجمعات ذات البنية الثغرية حالة التجمع المثالية المرغوب فيها عند تحضير المعلقات (تتفكك بسهولة عند تطبيق قوة ميكانيكية ضعيفة)

- تصبح قوى التنافر هي الأكبر إذا قلت المسافة أكثر مما يمنع تلاقي الأجزاء، ويشكل حاجزاً يحمي القطيرات المبعثرة من حدوث ظاهرة الاندماج



الأجزاء ذات
القدرة الحركية
الأعلى من قوى
التنافر يمكنها
تجاوز هذا الحاجز

- تقترب الأجزاء بعضها من بعض إلى مسافة أقل وتصبح في المنطقة التي تكون فيها قوى التجاذب كبيرة (النقطة د). تسمى هذه المنطقة بالحد الأدنى الأولي لمنحني التأثير



حدوث تجمعات
متراصة من
الأجزاء التي تكون
مرتبطة بعضها مع
بعض بشدة.
تسهل حدوث
ظاهرة الاندماج.