كمية التوين على أساس أن المجموع هو 7:

$\frac{7 \times 7.8}{7.8 + 2.3} = 5.1$ Tween

كمية السبان على أساس أن المجموع هو 7:

$\frac{7 \times 2.9}{10.7} = 1.9$ span

Total = 7

Final formula: Liquid paraffin 35g
Wool fat 1g
Cetyl alcohol 1g
Span 80 1.9g
Tween 80 5.1g
Water q.s. 100g

و الجداول المرفقة (5 – 15) تبين قيم التوازن HLB للجذور و لبعض العوامل الفعالة على السطح, كما تبين الأشكال المرفقة (1, 2) فعالية هذه العوامل حسب قيم التوازن, ويمكن حساب قيم التوازن حسب المعادلة التالية:

$$HLB = 20\left(1 - \frac{S}{A}\right)$$

حيث S قيمة رقم التصبن, بينما A رقم الحمض الدسم, حيث T20 التوازن

$$HLB = 20\left(1 - \frac{45.5}{217}\right) = 16.7$$

وقد ذكر Davis معادلة لحساب التوازن بإعتبار الجذور المائية و الزيتية

$$HLB = \Sigma(\text{Hydrophilic Numbers}) - \Sigma(\text{Lipophilic Numb}) + 7$$

و حسب هذه المعادلة, نحسب كبريتات اللوريل الصودية

$$HLB = 38.7 - (0.478 \times 12) + 7 = 40.0$$

وهو يتطابق مع الجداول المذكورة.

<u>تأثير أبعاد القطيرات:</u> تتأثر اللزوجية و ثبات المستحلب بنعومة القطيرات المستحلبة, و للحصول على القطيرات الدقيقة نستخدم آلات الإستحلاب الفعالة, كالمجانسات Homogenizers و المطحنة الغرويدية Colloid mill و غيرها من آلات الإستحلاب.

<u>طرق فحص المستحلبات لتحديد الطور الإستحلابي:</u>

1- فحوص التجانس Miscibility مع الماء أو الزيت, حيث لايتجانس أو يمتزج المستحلب إلى مع طوره الدائم, سواء كان الماء أو الزيت.

2- الغسولية Washability: إذا كان المستحلب يغسل بالماء, فهو زيت/ماء, و إلا فهو ماء/زيت, لأن الطور الخارجي الماءي هو الذي يتمزج مع الماء و يتم الغسول.
3- الناقلية الكهربائية Electrical conductivity: زيت/ماء ناقل للتيار الكهربائي بخلاف مستحلب ماء/زيت فهو غير ناقل, فالحكم هنا للطور الخارجي, فالماء ناقل بينما الزيت غير ناقل.
4- الطرق التلوينية Staining: و ذلك بإستعمال ملون ذواب في الماء أو ذواب في الزيت, و بعد إدخال الملون في المستحلب, تؤخذ قطرة و تفحص مجهرياً, حيث يعرف النمط من تلون الطور الداخلي أو الخارجي. (هرود 16)

درجة حرارة إنقلاب الطور Phase inversion Temperature: PIT

عندما نسخن مستحلبا زيت/ماء مثبتا بالتوين, ينقلب الطور إلى مستحلب ماء/زيت, حيث تنخفض قيم التوازن للعامل الإستحلابي, فهذه الدرجة من الحرارة تسمى درجة حرارة إنقلاب الطور PIT.

صنع المستحلبات: تصنع المستحلبات في المختبرات, بإستعمال الهاون و يد الهاون (ذات السطح المنبسط), وبوجود العامل الإستحلابي المناسب, وتقديم العمل اللازم لتفتيت الطور الداخلي إلى القطيرات الدقيقة التي تضمن ثبات و قبول المستحلب, ومما يجدر ذكره, أن تكون كمية العامل الإستحلابي كافية كي تضمن تكون الطبقة العازلة التي تحيط بالقطيرات, تلك الطبقة التي ينبغي أن تكون مستمرة, سميكة, ثابتة, لدنة, و ليس فيها فجوات.

تستعمل العوامل الإستحلابية Emulgents المختلفة لفصل الطور الداخلي عن الخارجي, هذه العوامل التي تمتد من العوامل الطبيعية, والتي كانت و ماتزال تستعمل لتحضير المستحلبات و بخاصة تلك التي تؤخذ عن طريق الفم, و الجدول (2) يبين إستعمال هذه المواد.

تعاني المواد الطبيعية من عدد من المساوئ:
كأي شيء طبيعي, لا يمكن أن تكون مكوناتها ثابتة, فهي تختلف من تشغيلة إلى أخرى, هذ الإختلاف الذي ينبع من إرتباطه بالوقت, والطقس و المكان الجغرافي, ودرجات الحرارة والرطوبة النسبية المئوية, وطريقة التخزين و مدة التخزين و غيرها.
كما أن المواد الطبيعية, يمكن أن تكون زاخرة بالأحياء الدقيقة من جراثيم و فطور و غيرها, و العيب الثالث أن أسعار بعد هذه المواد في إرتفاع مستمر نظراً لمحدودية وجودها. من هذه المواد:

- متعددة السكاكر الطبيعية Natural PolySaccharides: من أشهر هذه المواد الصمغ العربي Accacia والذي سبق ذكره, فهو أفضل بكثير من صمغ الكثيراء كعامل إستحلابي, و إن كان الأخير يتفوق عليه في زيادة اللزوجية, و آلية عمل الصمغ العربي أنه يفصل الطور الداخلي عن الخارجي بتكوينه عدد من الطبقات حول قطيرات الزيت, مانعة القطيرات المستحلبة من الإمتزاج مع بعضها. يعيب إستعمال الصمغ العربي,

لزوجيته القليلة في المستحضر, مما يتيح مجالاً لعملية التقشد, و لهذا يضاف صمغ الكثيراء لزيادة اللزوجية.

- متعددة السكاكر نصف المصنعة Semisynthetic polysaccarides: هذه المواد ذات المصدر الطبيعي مثل السليلوز تعامل للحصول على مشتقات لها التأثير المستحلب دون مشاكل المواد الطبيعية التي ذكرت سابقاً, و هي تماثل في تأثيرها الصمغ العربي. مثال لهذا الإستعمال: ميثيل سليلوز 20 بنسبة 2% لتثبيت زيت البارافين المستعمل عن طريق الفم.

- المركبات الستيرولية Sterol containing compounds : مثل اللانولين و أغوال اللانولين, المستعملة لصنع المستحلبات.

يحتوي اللانولين و الذي هو دهن الخاروف اللامائي, على أغوال دسمة كوليسترولية, وعلى إسترات الكوليسترول و الستيرولات الأخرى. تعطي هذه المركبات مستحلباً ماء/زيت ذات تأثير ملطف على الجلد Emollient مما يعطيه ميزة في الإستعمال الدوائي و التجميلي, و يحد أحياناً من إستعماله تحسس بعض الأشخاص منه و رائحته المميزة التي لايطيقها البعض على الإطلاق, ويمكن أن يستعمل بتركيزات قليلة الكثير من المراهم لإعطاء التأثير الملطف, و التأثير الماص للماء مما يسمح بإدخال الماء في المراهم الزيتية الحاوية على اللانولين, حيث يؤثر كعامل إستحلابي ثانوي, وكعامل ملطف في مراهم الكالامين الزيتية, المستحلبة بزيتات الكالسيوم, و بإدخال البولي أوكسي إيثيلين على اللانولينات, نحصل على مشتقات يزداد فيها العنصر المحب للماء, بحيث تعطي مستحلبات زيت/ماء بخلاف أصلها الذي هو ماء/زيت.

- المساحيق الناعمة Finely divided solids: تتميز بعض المساحيق الناعمة بأنها تدمص على سطح مستحلب ماء/زيت أو زيت/ماء, مكونة فلماً ملتصقاً على قطيرات الطور الداخلي, مانعة إياها من الإتصال مع بعضها البعض, و بالتالي, تتصرف هنا كعامل إستحلابي مثبت للمستحلب, فحسب ميل هذه المساحيق لأن تترطب بالماء مكونة مستحلب زيت/ماء, بينما إذا كانت مزيتة بالزيت فهي تكون مستحلب ماء/زيت.

هذه المواد مثل سليكات الألمنيوم (Bentonite), و هي للإستعمال الخارجي, بينما Vee gum و هي سليكات الألمنيوم و المغنيزيوم يمكن أن تستعمل داخلاً.

بعض الإضافات الأخرى للمستحلبات Other additives

المثبتات stabilizers:

1- تثبيت تركيز الماء كي لاينقلب المستحلب من زيت/ماء إلى ماء/زيت, فالمستحلب من نوع زيت/ماء يكون الوسط الخارجي الماء هو الوسط المعرض للجو و الهواء, فمع تبخر جزء من الماء ينخفض تركيزه من الماء دون التركيز الحرج لتكون المستحلب, حيث يمكن للمستحلب أن يتخرب أو ينقلب فيه الطور, فإذا أردنا أن نحافظ على نسبة الماء في مستحلبات زيت/ماء, ينبغي أن نخفض ضغط بخار الماء إلى حد كبير, حتى لا يتبخر هذا الماء. فأي مادة كثيرة الإنحلال في الماء, سوف تخفض ضغط بخار الماء و بالتالي تخفض سرعة تبخره. هذه الظاهرة من جملة الصفات الجامعة Collegative

properties. و على الرغم من أن هناك الكثير من المواد التي تخفض ضغط بخار الماء مثل الأملاح, لا يمكن أن تستعمل في المستحلبات, حيث يمكن أن تغير صيغة المستحلب و يمكن أن تؤدي إلى تخربه, فالمواد المستعملة هي تلك المواد كثيرة الأغوال التي تمسك بالماء وتخفض ضغط بخاره, مثل: الغليسيرين و البروبلين غلايكول و البولي إيثلين غلايكول و السوربيتول بنسبة 5% داخل الطور المائي. تسمى هذه المواد عوامل محافظة على الماء Humectant وهي مواد تحافظ على الماء سواء بعد التحضير و قبل الإستعمال و بعده.

2- الوقاءات Buffers: التي تستعمل لدرء خطر إختلاف التركيز الهيدروجيني و تأثيره في تفاعلات الحلمهة و الأكسدة و غيرها من تفاعلات التخرب, وينبغي التنبيه على خطر إستعمال الأملاح في الوقاءات التي يمكن أن تخرب المستحلب.

3- مضادات الأكسدة Anti-Oxidants: و هي المواد التي تضاف لمنع التزنخ و الفساد والأكسدة للطور الزيتي, وبصورة خاص إذا كان نمط المستحلب ماء/زيت. فوجود الماء بتماس الزيت ووجود عناصر أخرى مثل المعادن الثقيلة و الحرارة و الضوء, كلها تساعد على تخرب الزيت, هذا إذا إعتبرنا تخرب الزيت دون ذكر المواد الدوائية القابلة للأكسدة, لأن تتخرب في هذا الوسط الذي يحفل بالماء, من مضادات الأكسدة Butylated Hydroxy Anizole BHA و بتركيز حتى 0.02% إذا كان الزيت ثابتاً, أما إذا كان طياراً, فإن التركيز يمكن أن يصل إلى 0.1%, كذلك يستعمل مشتق Butylated Hydroxy Toluene BHT, و كذلك التوكوفيرول Tocopherol حتى نسبة 0.001% و كذلك بروبيل أوكتيل والدودوسيل إستر لحمض العفص, وذلك بنفس التركيز السابق للزيوت الثابتة, و 0.001 للزيوت الطيارة, وينبغي مراعاة التركيز الواصل إلى مكان التأثير و ثابتة التوزع بين الطورين K فهنا ينبغي أن تصل التراكيز المذكورة إلى الطور الزيتي, بينما في حالة المواد الحافظة, يكون الإنتباه للتركيز في الوسط المائي بعد توزع العامل المثبت أو الحافظ بين الطورين.

4- المواد الحافظة Preservatives: يمكن أن يكون المستحلب وسطاً ممتازاً للجراثيم أو الفطور, فوجود المواد المغذية للأحياء الدقيقة مع وجود الماء يؤدي إلى خراب هذا المستحلب حيوياً و بشكل سريع, مالم يحتوي على المواد الحافظة المناسبة, ومن هذه المواد حمض الجاوي و جاوات الصوديوم, و مشتقات الباراهيدروكسي بنزوات, مثل الميثيل و الإيثيل و البروبيل و البيوتيل, و بالتركيزات المناسبة حيث ينتبه إلى التركيز في الوسط المائي, حسب ثابتة التوزع Partition Coefficient K, فلو إفترضنا أن التركيز داخل الماء ينبيغي أن لايقل عن 0.1%, وكانت نسبة الطورين 1/1, وكان الإنحلال في الماء 0.25 في 100 مل, بينما هي في الزيت 0.5, إذا نحسب الكمية بالطريقة التالية:

لصنع 1000 مل من المستحلب عندنا 500 مل ماء ينبغي أن تحتوي على $\frac{0.1 \times 500}{100}$

يساوي 0.5 غرام. و بما أن ثابتة التوزع هي $\frac{1}{2} = \frac{0.25}{0.50}$

إذاً 1 في الماء يقابلها 2 في الزيت
0.5 في الماء يقابلها 1 في الزيت
إذا لتحضير 1 لتر من المستحلب نضع 1.5 من الميثيل بارابين و لتحضير 100 مل نضع 0.15 من الميثيل بارابين, حيث 0.5 غرام في 50 مل = 0.1%
تطبيق: حضر 200 مل مستحلب يحتوي 40% زيت, تركيز المادة الحافظة ينبغي أن يكون 0.2% في الوسط المائي, المطلوب كمية المادة الحافظة, علماً بأن K=1/3

ينبغي أن تكون كمية المادة الحافظة في الماء $\frac{0.2 \times 120}{100} = 0.24$
نسبة الحافظ في الزيت $0.6\% = 3 \times 0.2\%$

كمية الحافظ المضافة للمستحلب $\frac{0.6 \times 80}{100} = 0.48$ $0.72 = 0.48 + 0.24$

وتظهر مشكلة الثبات الحيوي عند إستعمال عوامل الإستحلاب الطبيعية, التي يمكن أن تكون بدرجة عالية من التلوث الجرثومي أو الفطري مما يعكس تخريباً سريعاً لهذه الأشكال, كما يمكن أن يكون مصدر التلوث من الماء, وحتى ذلك المقطر المخزن لفترة طويلة بدون تعقيم في ظروف مناسبة لتكاثر الأحياء الدقيقة, و من ناحية أخرى فإن ظروف التخزين غير المناسبة يمكن أن تسرع في تقشد المستحلبات, بسبب هبوط اللزوجية مع إرتفاع الحرارة الذي يساعد في عملية التقشد و فساد المستحلب, كما يمكن أن يؤدي إرتفاع درجة الحرارة إلى إنخفاض فرق الكمون, وبالتالي يقرب القطيرات من بعضها لتلتحم مع بعضها نهائياً, و إذا إنخفضت درجة الحرارة لما دون التجمد, فإن الماء سينفصل بشكل بلورات, وبقية الماء يزيد فيها تركيز الأملاح, مما يؤدي إلى التأثير على الشحنات الموجودة على القطيرات.

الثبات الفيزيائي للمستحلبات Physical stability

التقشد creaming و تجمع القطيرات Coalescence و من ثم إنفصال الطورين, هذه كلها من عدم الثبات الفيزيائي للمستحلبات. فإذا لاحظنا الحليب و هو المستحلب الطبيعي نرى وجود المادة الدسمة بتركيز أكبر عند السطوح, و ماإن يتحول الحليب إلى اللبن أو إلى أحد مشتقات الحليب ذات القوام السميك, حتى نرى توقفاً لعملية التقشد, وذلك بسبب إرتفاع اللزوجية. فالتقشد البسيط يمكن أن يعاد توزيعه بالتحريك الشديد إلا إذا أهملنا المستحلب فترة من الزمن, بحيث أن التقشد يؤدي إلى إنفصال جزء من الطور الزيتي, مع تجمع القطيرات مع بعضها حيث لايمكن إعادة توزيعها بالتحريك أو الخض. يمكن أن نتجنب التقشد وعدم ثبات المستحلب بزيادة اللزوجية و تنعيم المستحلب و إستعمال العامل الإستحلابي الفعال, الذي يمنع القطيرات من التجمع مع بعضها, كما يمكن أن نقلص عملية التقشد بزيادة اللزوجية التي تعيق أي حركة بما فيها التقشد والترسب والحركة البراونية. فبإضافة مشتقات مثل مشتقات السليلوز ترتفع اللزوجية و

يعرقل التقشد و إنضمام القطيرات مع بعضها. و مما ينبغي التركيز عليه, أن حفظ المراهم في درجات متدنية من الحرارة سوف يزيد من لزوجية المستحضر و يؤدي إلى ثباته الفيزيائي والكيميائي, ودون أن نقترب من درجة الإنجماد التي تساعد في إنفصال المكونات عن بعضها.

تجنب تكتل القطيرات مع بعضها Flocculation: في دراستنا للجمل المبعثرة سواء كانت معلقات أو مستحلبات, تم ذكر فرق الكمون, و بصورة خاصة زيتا, فهنالك هبوطين لهذا الكمون, هبوط مع مسافة كبيرة بين الأجزاء و هبوط يترافق مع مسافة ضئيلة بين الأجزاء, فالأول يكون سهل التفريق بالتحريك البسيط, بينما في الثاني حتى التحريك الشديد لا يكون كافياً لإعادة تبعثر الأجزاء, وبالتالي يكون هذا التجمع خارجاً عن المعالجة حيث يفسد المستحلب فيزيائياً, فشحن الأجزاء المبعثرة بشحنات قوية يجعلها متباعدة عن بعضها البعض, وبالتالي نصل إلى الثبات.

إنفراط المستحلب Breaking: عندما تقترب قطرتان من بعضهما البعض, يتغير سطحهما المتقابل من الكروي إلى المستقيم, مما يؤدي إلى إتحاد القطرتين, فوجود طبقة واقية سميكة مرنة من العامل الإستحلابي حول القطيرات يمنعها من الإتحاد مع بعضها, ولا يكون هنالك مجال لإتحاد القطيرات مع بعضها, حتى أن مرونة هذه الطبقة تقيها من التكسر عند إصطدام القطرات, مما يؤدي إلى ثبات المستحلب, و إستبعاد إلتحام القطرات مع بعضها لتتكون قطيرات أكبر فأكبر, إلى طبقة متصلة مع بعضها, إلى إنفصال الطورين و إنفراط المستحلب في نهاية الأمر.

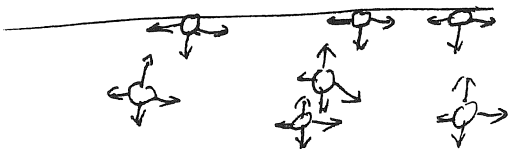
بعض الإضافات الأخرى other additives: عندما يؤخذ المستحلب داخلاً, يكون هنالك سواغات تجعل هذا المستحضر مستساغاً و مقبولاً من المريض, مثل المادة المحلية Sweetner و الطعوم Flavors مع الملون المناسب, ليتقاطع اللون مع المحلي مع الطعوم و يعطي إدراكاً من المريض بتناوله شراب من الفاكهة المطلوبة.

صنع المستحلبات: يمكن أن تحضر المستحلبات على مستوا صغير جداً في الصيدلية, أو في مخبر الصيدلانيات بإستعمال الهاون و الصمغ العربي, و يمكن أن يحضر بمستوى أكبر, بإستعمال المازج الفراشي Propeller أو التوربيني (العنفي) turbine و بفعالية أقوى, كما يمكن أن يحضر المستحلب بإستعمال المجانسات Homogenizers التي تتصل بوجود ثقوب صغيرة يمرر فيها المستحلب لعدد من المرات, بحيث تأخذ قطيرات الطور الداخلي أبعاداً أدنى من فتحات الثقوب, و تكون أبعاد القطيرات متجانسة بعد هذه المعاملة مما يعطي منتجاً أكثر ثباتاً, كما يمكن أن تستخدم المطاحن الغرويدية Colloid mills ذات الأداء الممتاز, حيث يطحن الطور الداخلي إلى الأبعاد الصغيرة المتجانسة. و في إستعمال الموجات الفوق صوتية UltraSonic, تسخر هذه الطاقة الهائلة, لطحن هذه القطيرات و بالتالي, الحصول على القطيرات الدقيقة المكونة لمستحلب ناعم أكثر ثباتاً.

و مما ينبغي التنويه به, أنه بقدر ما ندخل طاقة كبيرة لطحن المستحلبات, بقدر مانحصل على مستحلب ناجح و ثابت, وإلا فإن المستحلب سيفشل, وهذا مايفسر فشل كثير من العمليات الإستحلابية المحضرة يدوياً, حيث لاتقدم هذه القوة الكبيرة في الوقت المناسب.
و في عمل المستحلبات في المختبر و في الوحدات الصغيرة, يجري عادة إضافة الطور الداخلي على الطور الخارجي مع إستمرار التحريك والتجانس, حتى الحصول على المستحلب الناعم.
و في الصناعة, و بغرض الحصول على المستحلب الناعم يجري العمل بصورة معاكسة, حيث يسكب الطور الخارجي على الطور الداخلي, مع التحريك القوي جداً لبذل الطاقة اللازمة حتى الإنتهاء من كامل الطور الخارجي.
يفسر هذا العامل كما يلي: عند المراحل الأولى من إضافة الطور الخارجي, تكون كمية الطور الداخلي أكبر بكثير من الطور الخارجي (وليكن الماء), فإن المستحلب المتكون ماء/زيت نظراً لكون الزيت أكبر حجماً بكثير, و مع إستمرار إضافة الطور الخارجي, نصل إلى مرحلة يكون فيها حجم الطور الخارجي يؤهله لتكوين مستحلب زيت/ماء, حيث ينقلب الطور من ماء/زيت إلى زيت/ماء, ليتحول الماء من الطور الداخلي إلى الخارجي, وينقلب الزيت من الطور الخارجي إلى الداخلي بحيث يكون شديد النعومة لأنه ينتشر في كافة أجزاء المستحضر, كيما يعطي قطيرات دقيقة من الزيت داخل الماء بشكل ناعم و متجانس. ويشترط في هذا المجال, أن يكون تقديم الطاقة بمعدلات كبيرة كي لا تفشل العملية وينفرط المستحلب.

العوامل الفعالة على السطح = العوامل السطفعالة
Surface Active Agents = Surfactants

تتجاذب جزيئات المواد الصلبة و السائلة و الغازية مع بعضها البعض بشكل يجمع جزيئات المادة التي تكون ثابتة في المواد الصلبة, و متحركة منزلقة على بعضها البعض في السوائل, أم تلك الغازية فإنها على الرغم من هذا التجاذب تسبح في الفراغ نظراً لحركيتها الكبيرة.



و إذا لاحظنا سطح سائل ما مثل الشكل المرفق, نرى أن جزيئات السائل في العمق تتجاذب فيما بينها بشكل يجعلها متوازنة التجاذب في كل أطرافها و سطوحها, بينما الجزيئات التي تشكل سطح السائل, تخضع إلى قوى تجاذب غير متوازنة, فهذه القوى تشدها إلى الأسفل و تجمعها مع بعضها البعض, وهي بهذا تخلق توتراً و إن لم يكن كبيراً فهو محسوساً, بحيث يظهر نفسه بتقوس السطح أو تقعره, و يكون شكل القطرة الساقطة من القطارة أو قطرات المطر كروياً لأن هذه القوى المتجاذبة مع بعضها تشكل أصغر سطح لشكل القطرة, وهو الشكل الكروي, تسمى هذه القوى غير المتوازنة: التوتر السطحي, و الجدول التالي يبين التوتر السطحي لبعض السوائل حيث نلاحظ التوتر السطحي للماء, و هذا من الطبيعي إذا أخذنا بعين الإعتبار التجاذب الكبير لجزيئات الماء القطبي بالمقارنة مع السوائل الأخرى و بالذات غير القطبية.

يسمى هذا التوتر بالتوتر السطحي إذا كان السائل يلامس الغاز مثل الهواء, أو كان الفراغ هو الوسط فوق السائل, أما إذا كان السائل يلامس سائلاً آخر, كما هي الحال في الماء و الزيت, أو مادة صلبة, فإن هذا التوتر يسمى بالتوتر البين سطحي Inter-facial tension, ففي هذه الحال يكون عند سطح التماس توتر بين سطحي في طرف الماء, وتوتر بين سطحي للزيت, والرمز في هذه الحال γ للتوتر السطحي, و γ_{LL} التوتر بين السطحي بوجود سائلين, وعند وجود سطحين صلبين γ_{ss}, ووجود صلب-سائل γ_{LS} أو γ_{SL}.

إذا تناولنا سلكاً معدنياً و غمرناه في السائل, فيعلق السائل على طرفي السلك الأعلى و الأسفل, وتكون القوة اللازمة للتغلب على قوى التوتر السطي F حيث تساوي $2l\gamma$ حيث l طول السلك, و الرقم 2 يدل على الطرف الأعلى و الأسفل من السلك, و إذا قمنا بتحريك السلك من الوضع CD إلى الوضع $\acute{C}\acute{D}$ يكون قد قمنا بعمل يعادل قوة ضرب الإنتقال: $W=Fd=2l\gamma \times \Delta l$ و هي الطاقة السطحية الحرة Surface free energy.

فعندما نقوم بإستحلاب الزيت داخل الماء, يجب أن نصرف كمية من الطاقة للتغلب على تجاذب الجزيئات مع بعضها (التوتر السطحي), هذه الطاقة تقاس بالفرق بين مستوى

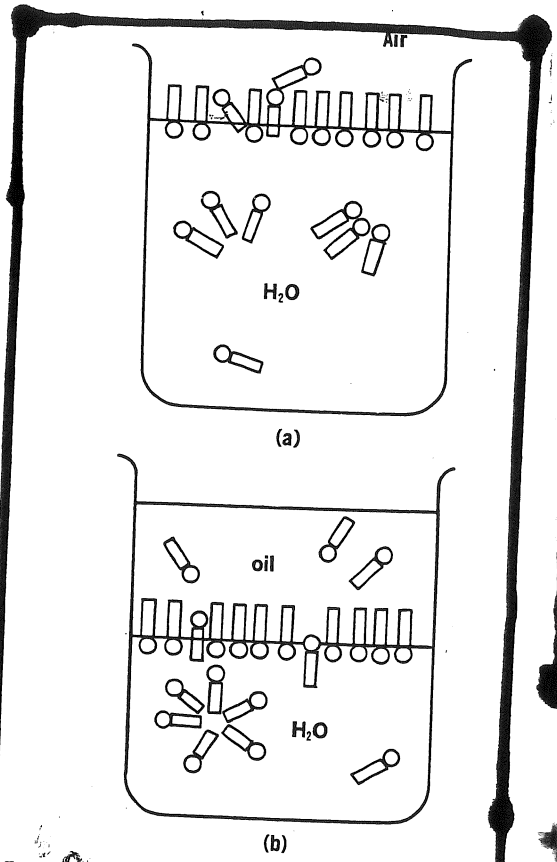


FIG. 9. Adsorption of fatty acid molecules (*a*) at a water-air interface and (*b*) at a water-oil interface.

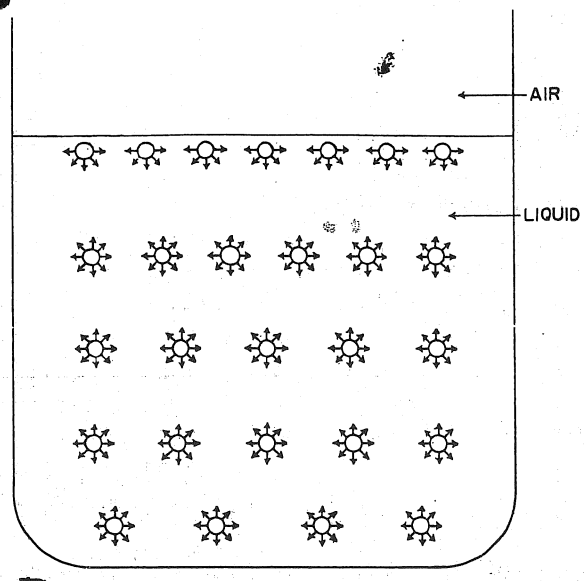


Fig. 7. Cohesive forces of molecules acting on the surface and interior of a liquid.

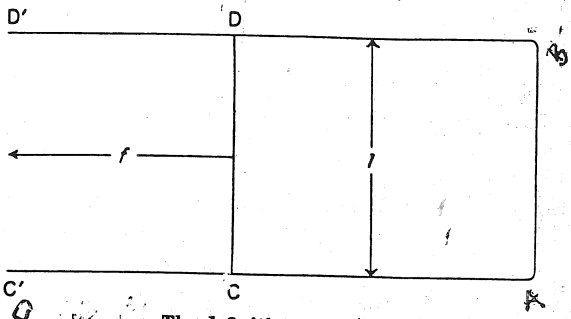


Fig 8 The definition of surface tension.

Table 17—Some Typical Nonpolar and Polar Groups Found in Surfactants

Nonpolar groups	*Polar groups*
1. Straight alkyl chains of 8 to 18 or more carbon atoms	1. Hydroxyl groups
2. Lower alkyl groups of 3 to 8 carbon atoms	2. Carboxyl groups
3. Aromatic nuclei such as benzene or naphthalene	3. Metallic salt groups
4. Propene, isobutene, and some of the isomers of pentene and hexene which can be polymerized to a low degree yielding branched-chain monoolefins of 8 to 20 or more carbon atoms	4. Aldehyde groups
5. Petroleum hydrocarbons in the range of 8 to 20 or more carbon atoms	5. Sulfate esters
6. Higher alcohols and hydrocarbons	6. Metallic sulfate groups
7. Rosin acids	7. Sulfonic acid groups
8. Terpenes and terpene alcohols	8. Metallic sulfonate groups
4. Polyoxypropylene groups	9. Phosphate esters
	10. Nitro groups
	11. Amino groups
	12. Ether groups
	13. Halogen groups
	14. Ketone groups
	15. Polyoxyethylene groups

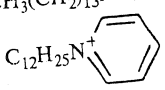
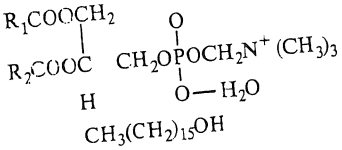
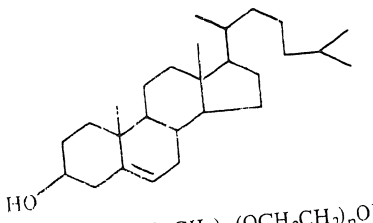
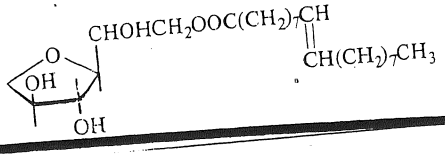
18

Table 18 Emulsifying Waxes

Product	Oil-Soluble Compound:	Water-Soluble compound
Emulsifying Wax (Anionic)	Cetostearyl Alcohol	SLS
Cetrimide Emuls. Wax (Cationic)	Cetostearyl alcohol	Cetrimide (Hexadecyl Trimethyl Amm. Br-
Cetomacrogol Emuls. Wax (Nonionic)	Cetostearyl Alcohol	Cetomacrogol (POE mono hexadecyl ether

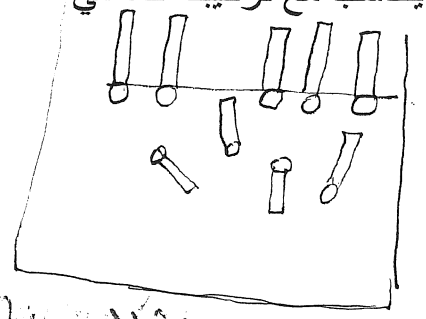
TABLE 19

EXAMPLES OF SURFACE-ACTIVE AGENTS

Compound	Surfactant Ion or Molecule	Type	Solvent
Potassium stearate	$CH_3(CH_2)_{16}COO^-$	Anionic	Water
Sodium dodecyl sulphate	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-$	Anionic	Water
Sodium dioctyl sulphosuccinate	$C_8H_{17}OOCCH_2$ | $C_8H_{17}OOCCH_2$ | SO_3^-	Anionic	Water
Tetradecyltrimethylammonium bromide	$CH_3(CH_2)_{13}N^+(CH_3)_3$	Cationic	Water
Dodecylpyridinium chloride		Cationic	Water
N-dodecyl 2-aminoacetic acid	$C_{12}H_{25}N^+H_2CH_2COO^-$	Ampholytic	Water
Lecithin (R_1,R_2 are C_{11} to C_{17})		Ampholytic	Oil
Cetyl alcohol (Hexadecanol)	$CH_3(CH_2)_{15}OH$	Non-ionic	Oil
Cholesterol		Non-ionic	Oil
Polyethylene glycol 1000 monocetyl ether (Cetomacrogol 1000: *m* is 15 or 17 and *n* is 20 to 24)	$CH_3(CH_2)_m(OCH_2CH_2)_nOH$	Non-ionic	Water
Sorbitan mono-oleate		Non-ionic	Oil

الطاقة قبل عملية الإستحلاب التي تكاد تكون مساوية للصفر, لأن السطح في البداية يكون ضئيلاً جداً, وتكون كمية الطاقة المطلوبة مساوية للطاقة السطحية الحرة $E=\gamma\Delta A$ حيث E كمية الطاقة المطلوبة, γ التوتر السطحي, و ΔA الزيادة في السطح, ولهذا السبب, يتبين لنا كيف تفشل كثير من العمليات الإستحلابية, التي لاتصرف فيها كمية كافية من الطاقة للوصول إلى التنعيم الإستحلابي المطلوب.

إذاً لنأخذ جزيء الكحول الإيثيلي C_2H_5OH فالإيثيل كاره للماء, بينما جذر الهيدروكسيد محب للماء, فالكحول الإيثيلي هو مادة غير متجانسة, بالنسبة للجذور المحبة و الكارهة للماء, فالإيثيلين كاره للماء, بينما الهيدروكسيد محب للماء عبر الروابط الهيدروجينية القوية مع الماء, فلو شبهنا الإيثانول بعصا, طرفها كرة, فالعصا تمثل الفحوم الهيدروجينية الكارهة للماء Hydrophobic, بينما الهيدروكسيد محب للماء Hydrophilic و هو مركب غير متجانس Heterogenic و هو ثنائي التوجه Amphiphil و الإيثانول منحل مع الماء و متجانس مع الماء بكل النسب نظراً لوجود ال OH ولكنه بسبب ثنائيته يسلك سلوكاً على سطح الماء يتناسب مع تركيبته كما في الشكل التالي:



حيث يكون تركيز جزيئات الإيثانول على السطح أكثر منها في جوف السائل, مما يعطي فعالية سطحية للإيثانول بتخفيض التوتر السطحي للماء نظراً لإشغال جزيئات من الغول مكان لها في السطح, بينما يجري إبعاد أجزاء مماثلة لها في المساحة من الماء من على السطح.

و يقاس مدى إدمصاص المادة على سطح الماء بمعادلة Gibbs equation

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\cdot\frac{d\gamma}{dC}$$

حيث γ زيادة تركيز المادة المضافة على سطح الماء عنه في تركيز السائل

C تركيز المادة المضافة

R ثابتة الغازات

T درجة الحرارة المطلقة

$\frac{d\gamma}{dC}$ التغير في التوتر السطحي للمحلول مع تغير التركيز في السائل

و بمناقشة هذه المعادلة نخلص إلى أن هذه المواد غير المتجانسة و الثنائية amphiphil تخفض التوتر السطحي كلما كان توجهها على السطح أكثر من داخل السائل.

فإذاً هذه المواد لها فعالية سطحية Surface activity (تخفض التوتر السطحي).

ولكي ننتقل من مادة لها فعالية سطحية محسوسة, إلى عوامل فعالة على السطح SAA شاهقة الفعالية السطحية, يشترط أن تتوفر في هذه المواد الصفات التالية:

1- أن تكون ثنائية Amphiphil أي تحتوي على جزء للماء مع بقية الجزيء محباً للزيت.

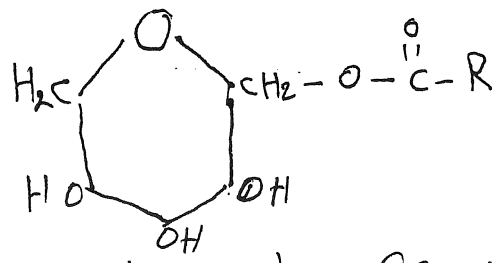
2- أن يكون الطرف المحب للماء قوياً جداً, وكذلك الطرف المحب للزيت, بحيث لا يترك ذلك للجزيء في أن يكون داخل السائل, سواء كان ذلك السائل ماءاً أم زيتاً

(بسبب التنافر), ومن المحال أن يخرج من السائل بسبب الولع الشديد لهذا السائل من الجزء المحب له.
يتجلى الجزء المحب للزيت بالفحوم الهيدروجينية و بطول سلسلتها, فإذا أخذنا الحموض الدسمة كمثال, وهي تبتدأ بحمض الزبدة Butyric acid (C4) و الذي يكون سائلاً برائحة دهنية و هو يمتزج بالماء كلياً, والحالة كهذه, هل نتوقع أن يكون هذا الحمض فيه صفات زيتية واضحة وهو ممتزج مع الماء؟
فإذا إنتقلنا إلى حمض الكابروييك Caproic (C6), وهو بإنحلال قليل في الماء (100/1), فإذا إستعملنا ملحه الصودي, يكون هذا الرابط رابطاً ملحياً و هو الطرف المحب للماء, بينما تكون سلسلة الفحوم الهيدروجينية الطرف المحب للزيت, فهو في هذه الحال من العوامل الفعالة على السطح الضعيفة, لأن الطرف المحب للزيت ليس نداً للطرف المحب للماء. إذاً هذا المركب لايحقق الشرط الثاني ولا الشرط الثالث, ليكون عاملاً فعالاً على السطح قوياً, لأن الطرف الزيتي ليس متوازناً مع الطرف المائي, وإذا إنتقلنا إلى الحمض الدسم الذي يليه Caprylic acid (C8) و إلى ملحه الصودي كابريلات الصوديوم, فلا زال الطرف الزيتي أضعف من الطرف المائي, لكنه في الفعالية السطحية أكبر من سابقه, فإنحلاله في الماء هو 100/0.068, لذا نرى زيادة في الفعالية السطحية, لكن لايزال التوازن في ملحه الصودي مائلاً إلى الماء بشكله الكبير, و إذا إنتقلنا الى الحمض الذي يليه, وهو حمض الكابري Capric acid (C10) و هو مادة صلبة بخلاف سابقيه السائلين, و هو عملياً غير منحل بالماء, و يكون ملحه الصودي أقرب إلى التوازن من سابقيه, و بالتالي فهو الأقرب بالفعالية السطحية.
و إذا أخذنا حمض الغار Lauric acid (C12) و الحموض الدسمة الأثقل منه, الميريستي Myristic acid (C14) و النخل Palmitic (C16) و الشحم Stearic (C18), فهذه الحموض الدسمة يتحقق في ملحها الصودي, الجزء المحب للماء القوي و الجزء المحب للزيت القوي, وهي عوامل فعالة على السطح, و أملاحها الدسمة موجودة بصورة طبيعية في الزيوت النباتية و الدسم الحيواني.

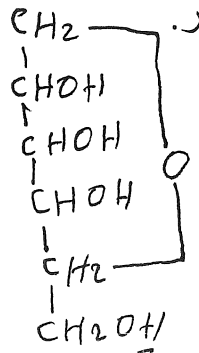
3- كما تبين من مناقشة البند السابق, فإن من الشروط الواجب توافرها في العوامل الفعالة على السطح, أن يكون طرفاها الماءي و الزيتي متوازنين (و طبعاً ليسا متساويين), لكن كونها غير متساوية, فإنها تميل إلى ذلك الطرف أو الآخر, فإذا كان هذا التوازن أكثر ميلاً للماء, تعطي مستحلبات زيت/ماء و العكس بالعكس, حيث تعطي تلك المتوازنة الأكثر ميلاً للزيت مستحلبات ماء/زيت.

في الأمثلة التي ذكرناها هنالك الملح الصودي للحموض الدسمة, حيث يمكن للتوازن أن يتحقق بفعل الرابط الملحي القوي, فإذا إنتقلنا للجذور المحبة للماء الأخرى مثل الهيدروكسيل OH فإن هيدروكسيلاً واحداً لايتوازن مع الفحوم الهيدروجينية, لذا

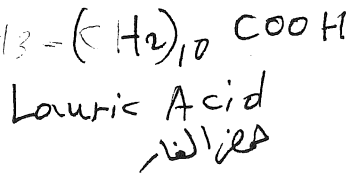
ينبغي أن يكون هنالك عدداً أكبر من الهيدروكسيل, كما هو الحال في سبان20 و هو سوربيتان لورات إستر.



Sorbitan monoLaurate = Span 20



Sorbitan



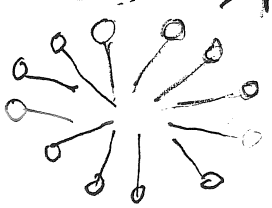
فالتوازن بين سلسلة الفحوم الهيدروجينية لحمض الغار (C12) يتحقق مع وجود أربعة من الهيدروكسيل, و الرابط في السوربتان. لكن على الرغم من هذا التوازن فإن المركب يكون بدرجة HLB منخفضة بحدود 4.3 و بالتالي فهو يعطي مستحلب ماء/زيت, فحتى نحوله إلى مستحلب زيت/ماء, ينبغي زيادة ولعه بالماء, و هذا يتحقق بتكوين روابط إيثرية بين الأربع هيدروكسيل في السوربيتان, مع مادة محبة للماء و هي بولي أوكسي إيثلين, ليتحول سبان20 إلى توين20 (بوليسوربات20) و هو بتركيب بولي أوكسي إيثلين سوربيتان مونولوريت.

4- قلنا ينبغي أن لايزيد طول السلسلة في الفحوم الهيدروجينية بشكل كبير, حتى لايصبح الجزيء كبيراً جداً و ذو عطالة كبيرة bulky بحيث يمنعه هذا الحجم الكبير من سرعة التوجه إلى السطح, ولهذا فإذا إنتقلنا من حمض الشحم Stearic C18 و نظيره حمض الزيت Oleic C18 غير المشبع, إلى عدد الفحوم C20 حمض الآراشيديك Arachidic إلى حمض البهينيك Behenic acid (C22) ثم إلى حمض اللغنوسيريك Lignoceric (C24) نجدها بنسبة أقل في الزيوت النباتية و الدسم الطبيعي.

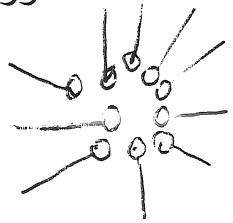
فبسبب هذه الصفات, فإن الغوامل الفعالة على السطح تتجه حصراً إلى السطوح و لا تستطيع التوجه إلى داخل السائل مائياً كان أو زيتياً, بسبب تنافر أحد جزئيها مع السائل, كما أنها لايمكن أن تكون خارج الوسط نظراً لوجود أجزاء محبة للسائل سواءا كان زيتياً أو مائياً, فالوضع المناسب لهذه الجزيئات ثنائية التوجه Amphiphil, أن تتوضع على السطح أو بين السطوح.

ومع إزدحام السطح بهذه الجزيئات, فإنا نصل إلى إحتلال كامل للسطح, حيث لا تجد بعده مكاناً لها في السطوح, لتكون بعدها تجمعات Micelles تحقق لها الثنائية, أي أن الجزء المحب للماء يكون من طرف الماء, و الجزء الكاره للماء بعيداً عن الماء, محمياً من تنافره مع الماء في داخل التركيب التجمعي, كالشكل التالي في الماء أو الزيت:

وهذا الشكل هو الأبسط للتجمعات, وهو الشكل الكروي.



H_2O ماء



زيت Oil