



عنوان المحاضرة  
الجمال المبعثرة (المستحلبات)  
Dispersed systems (Emulsions)

اسم المقرر  
الكيمياء الفيزيائية

د. سميرة سليمان

## الجمال المبعثرة (المستحلبات)

### Dispersed systems (Emulsions)

#### الملخص:

سوف يتم خلال هذه المحاضرة التعرف على:

- مفهوم الجمال الغرويدية والتي تشمل كل من المستحلبات والمعلقات.
- ثبات الجمال الغرويدية.
- الطرق المختلفة التي تساعد في زيادة ثبات المستحلبات وعدم الثبات الفيزيائي.

كما سيتم التعرف على مختلف أنواع المستحلبات ويشمل ذلك:

- مستحلبات زيت/ ماء (o/w)
- مستحلبات ماء / زيت (w/o)
- المستحلبات المتعددة (o/w/o, w/o/w)
- المستحلبات الميكروية حيث يكون حجم المادة المتبعثرة من رتبة النانومتر.
- المستحلبات نصف الصلبة.

#### مقدمة:

تنتهي المستحلبات والمعلقات إلى الجمال المبعثرة وهي تشمل على التوالي طور سائل أو طور صلب مبعثر ضمن طور سائل خارجي، أما الحالات فهي عبارة عن طور صلب أو سائل مبعثر ضمن طور خارجي غازي. يمكن أن تحوي المستحلبات على مواد دوائية فعالة منحلّة إما في الطور المائي أو في الطور الزيتي، أما المعلقات فتحضر باستعمال مواد دوائية غير منحلّة بالماء وتستعمل عن طريق الفم أو الحقن العضلي. وتعتبر معلقات الليبوزومات أو المتماثرات أو البروتينات النانوية من أهم الأشكال الصيدلانية المستعملة حديثاً، لذا من المهم التعرف على هذا الشكل الصيدلاني وطرق زيادة ثباته.

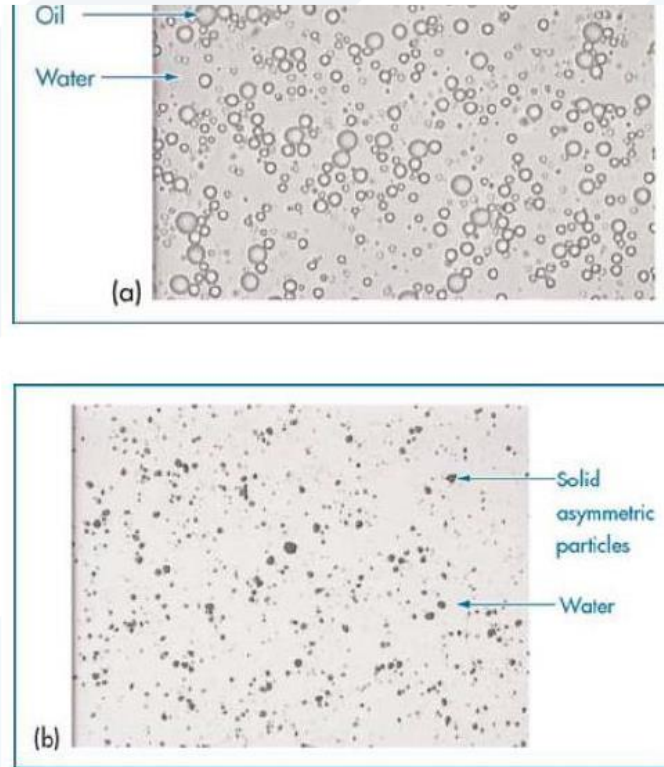
تتراوح أبعاد الجسيمات المبعثرة في المستحلبات والمعلقات من النانومتر إلى الميكرومتر.

## الغرويدات وتصنيفها:

تصنف الغرويدات إلى:

- Lyophobic (كارهة للمحل) = hydrophobic (كارهة للماء).
- Lyophilic (محببة للمحل) = hydrophilic (محببة للماء).

تعتبر المعلقات والمستحلبات من الجمل المبعثرة وهي تتألف إما من طور صلب أو طور سائل مبعثر في طور سائل خارجي، وبشكل عام تتألف الجمل المبعثرة من طورين، أحدهما هو الطور المبعثر dispersed phase والآخر هو الطور المُبعثر (الطور المستمر) continuous phase وهو الطور الخارجي الذي يتم بعثرة المواد في.



**Figure 6.1** Photomicrographs of (a) an oil-in-water emulsion and (b) a suspension.

بشكل عام تتميز المعلقات والمستحلبات بعدم ثباتها حيث تعاني المستحلبات من التعكر creaming كما تعاني المعلقات من ترسب المواد الصلبة sedimentation، ويمكن التغلب على هذه الظواهر من خلال تخفيض أبعاد المواد المتبعثرة أو زيادة لزوجة الطور المستمر أو من خلال تقليص الفارق في الكثافة بين الطورين المتبعثر والمستمر.

د. سميرة سليمان

الكيمياء الفيزيائية

تحدثنا سابقاً عن أنواع المستحلبات أما المعلقات فقد يكون الطور الخارجي المستمر مائي أوزيتي، والحللات aerosols فتتألف من طور سائل أو صلب مبعثر ضمن طور غازي.

Type	Disperse phase	Continuous phase
o/w emulsion	Oil	Water
w/o emulsion	Water	Oil
Suspension	Solid	Water or oil
Aerosol	Solid or liquid	Air

### ثبات الجمل الغرويدية:

تشكل المواد الدوائية الصلبة غير المنحلة بالماء جمل مبعثرة كارهة للمحل، وتعتبر هذه الجمل غير ثابتة ترموديناميكياً بسبب طاقتها السطحية العالية بحيث تسعى دوماً لأن تتجمع على بعضها البعض. كذلك تعتبر المستحلبات والحللات جمل مبعثرة غير ثابتة ولا تصل إلى التوازن إلا عندما تتكثرت الجزيئات المتبعثرة على بعضها البعض لتشكل طوراً واحداً. أي أن الطور المتبعثر يسعى دوماً لجعل مساحة السطح النوعي أصغر ما يمكن.

في الجمل المبعثرة الحاوية على جزيئات ناعمة مبعثرة ضمن طور سائل أو طور غازي، فإن مجموعة من الظواهر تحدث بين هذه الجزيئات المبعثرة:

- حركة براونية.
- ترسب الجزيئات sedimentation أو انفصال الطورين السائلين creaming
- الحمل الحراري.

ووفقاً لقانون ستوكس فإن سرعة ترسب أو انفصال الطورين للجزيئات كروية الشكل المبعثرة في وسط سائل تتعلق بلزوجة هذا الوسط وتعطى بالعلاقة:

$$v = \frac{2^2 g a (p_1 - p_2)}{9 \eta}$$

حيث يعبر  $a$  عن نصف قطر الجسيمات الكروية،  $p_1$  كثافة الجسم المتبعثر و  $p_2$  كثافة الطور السائل و  $g$  تسارع الجاذبية الأرضية.

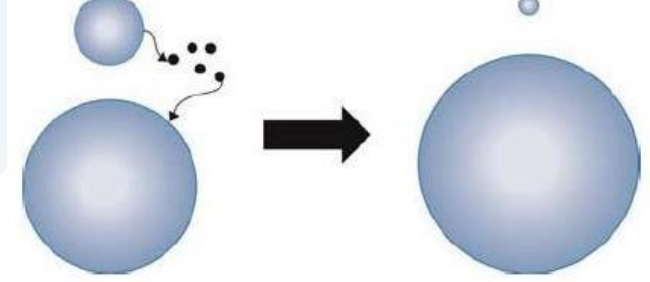
وبالتالي يمكن تأخير ترسب الجسيمات الصلبة أو انفصال الطورين بعدة طرق أهمها:

- زيادة نعومة الجسيمات المتبعثرة.
- زيادة لزوجة الطور المستمر.

\* تقليص الفارق في الكثافة بين كلا الطورين:

بالملخص فإن ثبات الجمل الغروية يتعلق بمحصلة قوى التنافر والتجاذب بين الجزيئات المتبعثرة.

بالإضافة إلى ما سبق يمكن تفسير عدم الثبات في المستحلبات بنظرية أوستوالد والتي تنص على أنه يزداد حجم الجسيمات الكبيرة المتبعثرة على حساب الجسيمات الصغيرة، حيث تنتشر الجزيئات من الجسيمات الصغيرة إلى الجسيمات الكبيرة عبر الطور المستمر مما يؤدي إلى كبر حجم هذه الجسيمات.



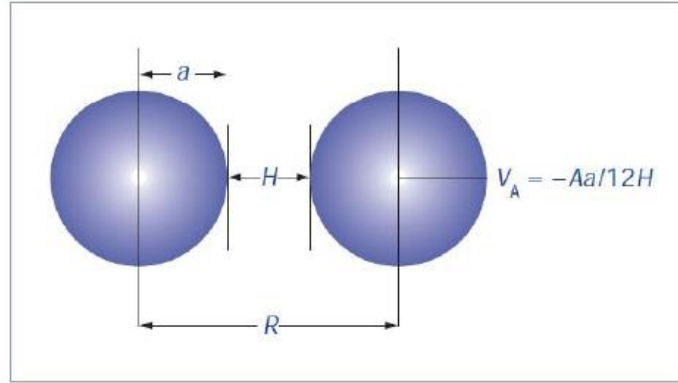
### نظرية DLVO لثبات الجمل الغروية:

#### القوى بين الجزيئات المتبعثرة:

تشمل القوى بين الجزيئات المتبعثرة بشكل رئيسي:

- قوى فاندرفالس (قوى تجاذب كهربائي).
- قوى تنافر كهربائي.

قام مجموعة من العلماء بدراسة التأثير المتبادل لهذه القوى وهم Deryagin, Landau, Verwey, Overbeek وسميت نظرية DLVO التي فسرت ثبات المعلقات الكارهة للماء.



حيث قامت النظرية بدراسة جزيئتين كرويتين نصف قطرها A وتفصل بينهما مسافة قدرها H.

نصت النظرية على أن مجموع القوى المؤثرة في الجزيئات هو حاصل مجموع قوى التنافر  $V_R$  وقوى التجاذب  $V_A$ :

$$V_{\text{total}} = V_A + V_R$$

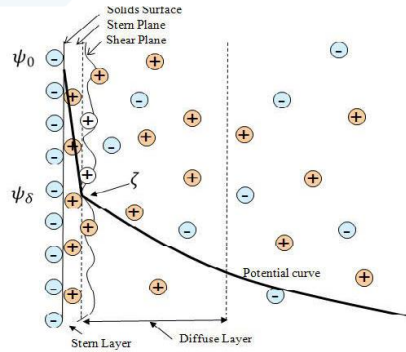
تحدث قوى التجاذب Attractive forces نتيجة قوى فاندرفالس بين الجزيئات المتشابهة. وعندما تكون الجزيئات كبيرة بالمقارنة مع المسافة الفاصلة بينها، تعطى قوى التجاذب بالعلاقة:

$$V_A = \frac{Aa}{12H}$$

حيث A هو ثابت يتعلق بطبيعة كل من المواد المتبعثرة والوسط المستمر.

تنشأ قوى التنافر Repulsive forces بين الجزيئات نتيجة الشحنات الكهربائية للجزيئات والتي تنتج إما عن تشتت المجموعات الوظيفية السطحية أو عن ادمصاص الشوارد على سطح الجزيئات.

فإذا أخذنا على سبيل المثال جزيئة ذات سطح مشحون بشحنة سالبة، فإنه حتماً سوف يجذب الشحنات الموجبة ليشكل طبقة إضافية موجبة الشحنة تسمى Stern layer، يحيط بها طبقة انتشار ثنائية الشحنة تسمى diffuse or electrical double layer تتجمع فيها كلا نوعي الشحنات السلبية والإيجابية.



في المعلمات مما يؤدي إلى

تنتج القوى الكهربائية بين الجزيئات بفعل شح

تنافر الجزيئات التي تملك نفس الشحنة الكهربائية (إشارة وشدة)، وتتنافس هذه القوى بالمسافة الفاصلة بين

الجزئيات وبثابت العزل الكهربائي للوسط المستمر ويكمون زيتا zeta potential وهو عبارة عن تقدير الشحنة الكهربائية لطبقة diffuse layer.

### تأثير الإلكتروليتات في ثباتية الجمل الغروية:

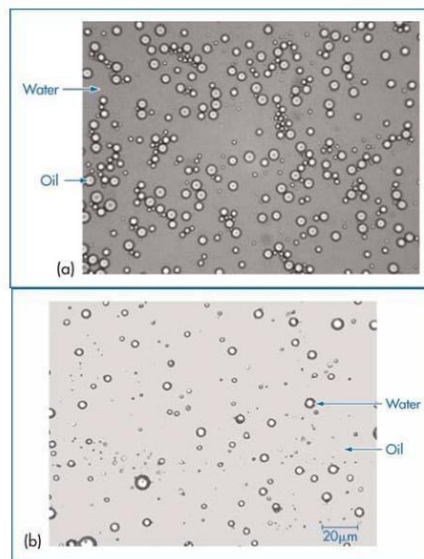
إن الجمل الغروية الصيدلانية نادراً ما تكون بسيطة التركيب، حيث أنها تكون مؤلفة من مجموعة من المواد المضافة التي تؤثر في ثبات هذه الجمل، من أهم هذه المواد المضافة الإلكتروليتات.

هنالك تركيز مثالي من الإلكتروليتات تكون عندها الجملة الغروية أكثر ثباتاً وهو التركيز التي تكون عنده شحنة الطبقة الثنائية مناسبة لأن تكون قوى التنافر أكبر مما يمكن بين الجزئيات، أما ازدياد تركيز الإلكتروليتات عن هذا الحد فسوف يؤدي إلى زيادة تأثير قوى تجاذب فاندر فالس مما يؤدي إلى تجمع الجزئيات على بعضها البعض وعدم ثبات الجملة الغروية.

### المستحلبات:

تعتبر المستحلبات من الأشكال الصيدلانية التقليدية التي تحوي طورين سائلين مبعثرين الواحد ضمن الآخر، فمثلاً تستعمل المستحلبات زيت/ ماء لحمل المواد الدوائية المنحلة في الدسم. إن استعمال هذا الشكل الصيدلاني يتطلب فهماً دقيقاً للعوامل التي تحدد ثباتيته في كافة الأشكال المحتملة زيت/ ماء، ماء/ زيت، المستحلبات المتعددة ماء/ زيت/ ماء أو زيت/ ماء/ زيت، المستحلبات الميكروية.

يبين الشكل التالي بعض أنواع المستحلبات، حيث يمثل الشكل الأول مستحلب زيت/ ماء والشكل الثاني مستحلب ماء/ زيت أما الثالث فيمثل مستحلب ماء/ زيت / ماء:

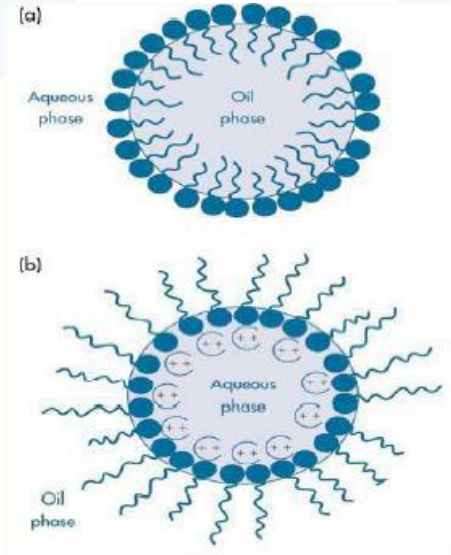


## ثباتية المستحلبات زيت / ماء أو ماء / زيت:

إن ادمصاص العوامل الفعالة على السطح الفاصل بين الطور المائي والطور الزيتي يساعد في بعثرة أحد الطورين ضمن الآخر كما يبدو في الشكل.

لا يمكن الوصول إلى توتر سطحي معدوم لذا فإن القطيرات المتبعثرة تسعى دوماً لأن تتجمع على بعضها البعض لتخفيض سطح التماس إلا أن استعمال تركيز مناسب من العوامل الفعالة على السطح يقلل من احتمال تجمع القطيرات على بعضها البعض.

حيث أن ادمصاص العوامل الفعالة على السطح المتشردة على السطح الفاصل بين الطورين سوف يرفع من قيمة الكون زيتا مما يزيد من قوى التنافر بين الجسيمات وبالتالي إطالة ثبات المستحلب. أما العوامل الفعالة على السطح غير المتشردة مثل الكيل أو أريل بولي أكسي اتيلن ايترو وغيرها من البوليميرات المستعملة في الصناعة الصيدلانية، فإنها تدمص على سطح القطيرات المتبعثرة وتحافظ على ثباتها من خلال تشكيل طبقة محبة للماء على سطح الجسيمات الكارهة للماء وذلك في مستحلبات زيت/ماء. أما في المستحلبات ماء/ زيت فإن السلاسل الهيدروكربونية للعوامل الفعالة على السطح المدمصة تتغلغل في الطور الزيتي المستمر وتسمح بذلك بثبات المستحلب عبر زيادة قوى التنافر.



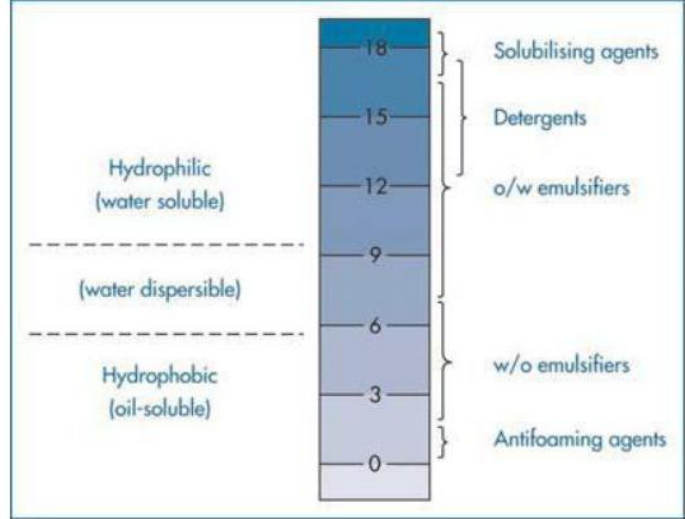
## نظام HLB:

إن رقم التوازن الهيدروفيلي – ليبوفيلي (HLB) Hydrophile – Lipophile Balance هو قياس للتوازن بين ألفة العامل الفعال على السطح لكلا الطورين المائي والزيتي، ويسمح هذا الرقم باختيار العامل الفعال على السطح الأمثل من أجل ضمان ثبات كل نوع من أنواع المستحلبات.

يتراوح رقم HLB للعوامل الفعالة على السطح غير المتشردة بين 0- 20 وهنا نميز ما يلي:



- كلما ازداد رقم HLB كلما كانت الخواص المحبة للماء للعامل الفعال على السطح أكبر، وتستعمل هذه العوامل كمثبتات ومنظفات وفي المستحلبات زيت/ ماء.
- وبالعكس كلما انخفض رقم HLB استعمل العامل الفعال على السطح لتحضير المستحلبات ماء/ زيت.



تحسب قيمة HLB عبر مجموعة من العلاقات تختلف باختلاف طبيعة العامل الفعال على السطح، إلا أنه لا تأخذ بعين الاعتبار تأثير درجة الحرارة والمواد الأخرى المضافة إلى الصيغة النهائية للمستحلب والتي قد تزيد أو تخفض من فعالية العامل الفعال على السطح.

### المستحلبات المتعددة Multiple emulsions:

ويقصد بها مستحلبات ماء/ زيت/ ماء أو زيت/ ماء / زيت.

تحضر من خلال استحلاب المستحلب ماء/ زيت، باستعمال عامل فعال على السطح محب للماء لتشكيل مستحلب ماء/زيت/ ماء.

كما تحضر باستعمال مستحلب زيت/ ماء مع عامل فعال السطح يملك HLB منخفض القيمة لتشكيل مستحلب زيت/ ماء/ زيت.

تستعمل المستحلبات ماء/ زيت لتحضير الأشكال الصيدلانية مطولة التأثير الحاوية على مواد دوائية منحلة في الماء، حيث أن انتشار الدواء من المستحلب يتطلب اختراقه للطور الزيتي المستمر، إلا أن مثل هذه الأشكال الصيدلانية تعاني من بعض السلبيات أهمها لزوجتها المرتفعة، ثم التغلب على هذه السلبية من خلال تحضير المستحلبات المتعددة ماء/ زيت/ ماء مما يخفف من لزوجة المستحلب ويسمح بإطالة التأثير الدوائي، تعاني هذه المستحلبات من التخرّب الفيزيائي بعدة طرق يمكن تلخيصها فيما يلي:

\* تجمع قطيرات الماء الداخلية.

\* تجمع قطيرات الزيت المحيطة بها.

\* تحطم الفيلم الزيتي الذي يفصل بين الطورين المائيين الداخلي والخارجي.

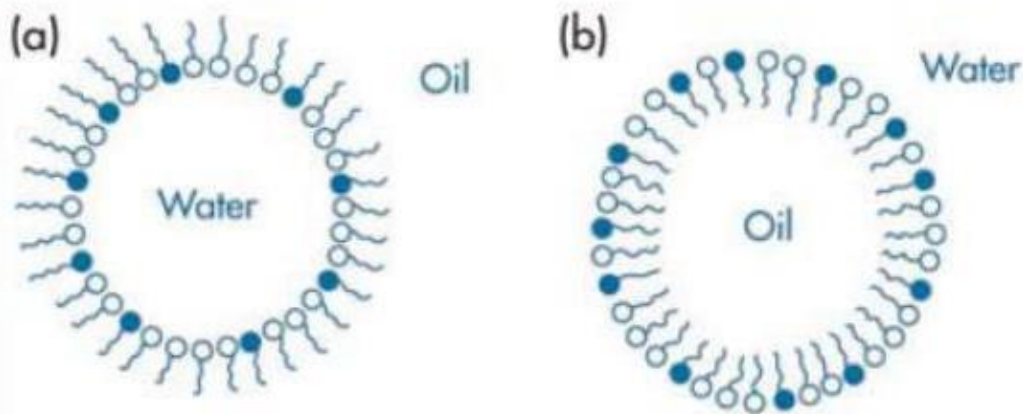
### المستحلبات الميكروية Microemulsions:

تعرف المستحلبات الميكروية بأنها أنظمة متجانسة شفافة منخفضة اللزوجة تحوي نسبة عالية من الزيت والماء وتراكيز عالية من مزيج العوامل الفعالة على السطح (15-25%).

تتميز المستحلبات الميكروية بأبعاد قطيرات صغيرة متجانسة تتراوح بين 5-140 نانومتر مما يمنحها المظهر الشفاف المميز بعكس المستحلبات العادية.

يمكن أن تكون المستحلبات الميكروية إما زيت/ ماء أو ماء/ زيت، كما قد تكون أكثر تعقيداً بحيث تحوي نسبة متساوية من الماء والزيت.

إن أهم متطلب لتشكيل ولتثبيت المستحلبات هو الوصول إلى توتر سطحي منخفض على السطح الفاصل بين الطورين، وبما أن أبعاد الجسيمات المتبعثرة صغير جداً فإن التوتر على السطح الفاصل بين الجسيمات المتبعثرة والطور المستمر كبير، وبشكل عام فإن تخفيض هذا التوتر يتطلب استعمال عوامل مساعدة للفعالة على السطح cosurfactant مثل الكحولات قصيرة السلسلة.



### المستحلبات نصف الصلبة (الكريمات والمرام) Semi- solid emulsions (creams, ointments)

حتى الآن تحدثنا عن المستحلبات السائلة إلا أن العديد من الأشكال الصيدلانية مثل الكريمات تكون نصف صلبة وتحوي كميات مرتفعة من العوامل الفعالة على السطح، إن التركيز المرتفعة من العوامل الفعالة على السطح يجعلها

تتأخل مع السطح الخارجي للقطيرات المتبعثرة ومع الطور المستمر أيضاً لتشكل أنظمة معقدة نصف صلبة لا تنطبق عليها نظريات الثبات السابقة.

فمثلاً الكريمات زيت/ ماء التي يتم تحضيرها باستعمال العوامل الفعالة على السطح المتشردة أو غير المتشردة تحوي على الأقل 4 أطوار مختلفة:

- طور زيتي متبعثر.
- طور هلامي كريستالي.
- طور مائي كريستالي.
- طور مائي مستمر يحوي تراكيز ممددة من العوامل الفعالة على السطح.

وتتعلق ثباتية الكريم بشكل أساسي بثباتية الطور الهلامي الكريستالي الذي يشكل طبقة متعددة على السطح الفاصل بين الطورين المائي والزيتي والذي يحمي من تجمع القطيرات من خلال تخفيض قوى التجاذب الكهربائي الساكن (تخفيض قوى فاندر فالس). كما أن لزوجة هذه الطبقة مرتفعة.

### أهم العوامل الفعالة على السطح المستعملة صيدلانياً

#### العوامل الفعالة على السطح سلبية التشرد:

صوديوم لوريل سلفات SLS وهو منحل بشكل كبير في الماء بدرجة حرارة الغرفة ويستعمل صيدلانياً لتنظيف البشرة لأنه يملك خواص مضادة للجراثيم إيجابية الغرام، كما يستعمل في الشامبو الطبي.

#### العوامل الفعالة على أسطح إيجابية التشرد:

تستعمل لهذا الغرض أملاح الأمونيوم الرباعية وأملاح البيريدينوم الرباعية تتميز هذه المركبات بفعالية قاتلة لطيف واسع للعديد من الجراثيم إيجابية الغرام والسلبية الغرام. تستعمل على الجلد ولتعقيم الجروح كما تستعمل لتعقيم المعدات الطبية.

#### العوامل الفعالة على السطح غير المتشردة:

تعرف استرات السوربيتان تجارياً باسم السبان وهو مزائج لاسترات السوربيتول مع حمض الزيت. تتميز بكونها غير منحلة في الماء (لها قيمة HLB منخفضة)، لذا تستعمل في المستحضرات ماء / زيت وكعوامل مرطبة. البولي سوربات وهي مزائج من استرات السوربيتول مع أكسيد الإيتلين وتسمى تجارياً التوين. وهي مركبات تمتزج مع الماء فهي تملك قيمة HLB مرتفعة وتستعمل في المستحضرات زيت/ ماء.