

木材化学与纤维素化学

南京林学院

1958.10.

小分子与巨分子理论

此节从溶液本讲

1. 小分子理论

小分子由次價連結而成胶体大小之质点

a. 由肥皂之胶体溶液推论而来

McBain, 19285

肥皂 (小分子) 之水溶液 — 胶体溶液 — 小粒溶液

(肥皂 → 润胀 → 胶体溶液)

小分子由次價成
胶体质点

多糖

蛋白质溶液 → 胶体溶液 — 小粒溶液

橡胶

小分子由次價成胶体质点

(以润胀 → 胶体溶液)

错误: 肥皂之小粒甚不稳定 — 次價连接

多糖

蛋白质

等之胶体质点是稳定的 — 基價连接 — 分子胶体

b. 冰点下降之分子量测定法

R. Pommerer 1924, 1927

橡胶在甲醇中

在樟脑中

测得自 $(C_6 H_8)_{10}$ 到 $(C_5 H_8)_{10}$

氯化橡胶, 大致有相同之大小

错误: 现在我们知道, 此时橡胶分子被降解, 除此之外尚有其他复杂性。

从粘度法与超离心机法吾人得知此法所得数字绝不准确, 此不正常现象是何原由, 现在尚不清楚。

c. X-射线研究

由结晶格子的大小可以推论到化学分子的大小。

在低分子的结晶物质, 一个分子从来不会大于单位格子, 故单位格子的大小决定化学分子的上界限

故 E. Ott (1926): 棉花素之分子量最高是 $(C_6 H_{10} O_5)_3$

淀粉之分子量最高是 $(C_6 H_{10} O_5)_2$

橡胶之分子量最高是 $(C_5H_8)_n$

(注意：此时用X射线测得之单位格子大小尚不精确。)

错误：H. Staudinger, 1922：橡胶还原氧化橡胶 → 胶体溶液，其质点是稳定的，不是小粒质点即是分子本身

分子量甚大—巨分子 (用粘度法测定)

H. Staudinger:

1925. 多氧甲烯. 许多基本分子由主价连接成长线

状分子.

1927. 多氧甲烯. 之单位格子远较其巨分子为小，

即长线状分子可穿过许多单位格子.

巨分子理论.

故低分子结晶物质准确之观念不可推广到巨分子物质。

此许多物质与上述物质一样都是巨分子物。

K.H. Meyer 与 H. Mark 欲把上述结果 (此种胶体质点是稳定的，所以是巨分子) 与 C. Nägeli 的天然物质的小粒构造的观念联合起来，他们假定，小粒不是小分子或单分子的基构造而成，而小粒的构造是较长的主价键。

K.H. Meyer 的意见是：主价键有足够长度时，各主价键间的克分子内聚力甚大，所以在溶解时溶剂不能破裂此克分子内聚力，故不能使各单分子走入溶液，而小粒仅能作为主价键之束，即胶体质点，而走入溶液。他们认为棉麻质的小粒的大小是，每主价键有 30-50 葡萄糖，40-60 此种主价键成为一个胶体质点。

故依照 K.H. Meyer 与 H. Mark 上述所述那种胶体质点之所以稳定，是由于此种胶体质点是由于主价键经过次价结合起来的，由于主价键间的克分子内聚力大，这胶体质点所以稳定。这胶体质点仍非巨分子。

巨分子理论

棉麻质

在铜铵溶液中测定

平均聚合度

\bar{P}_1

普鲁棉麻质

醋酸纤维

醋酸棉麻质

在有机溶剂中测定平均

聚合度

$\bar{P}_2, \bar{A} = \bar{P}_2$

棉麻质

羧酸纤维素	—————>	棉麻质
在NaOH溶液中测定	(完全真空)	在铜链溶液中测定平均
平均聚合度	气存在)	聚合度
\bar{P}_1'		\bar{P}_a' $\bar{P}_1' = \bar{P}_2'$

假使溶液中之胶体质点是小粒，由小分子或基價鏈構成，則在溶液中，用物理法所測得者為小粒之重量（而非分子量）。

較小分子造成較大小粒的小粒力因取代基之不同而不同。小粒之穩定因取代基而變動，並在不同之溶劑中亦不相等；故此時小粒大小不能相同。

故棉麻質與棉麻質衍生物的淡溶液是巨分子溶液而非小粒溶液。

所以這種膠體溶液的膠體質點是巨分子。

前段所說，因為長的主價鏈，所以大的克分子內聚力，所以小粒是穩定的。此說是不準確的，因為克分子內聚力僅適用於在蒸發時使分子分開，由於大的克分子內聚力所以巨分子化合物的沸點必定太高，所以巨分子化合物不能分解而蒸發，此乃眾所週知的事實。因為在溶劑化時放出的熱量，巨分子間的克分子內聚力能被剷服，所以不能自克分子內聚的大小，以推論：較長的主價鏈不能各別地走入溶液。

棉麻質絮絲結構理論

此節從固態來講

小粒理論

第一節

C. Nägeli (瑞士 Zürich 之植物學家) 1862 :

晶体 (糖類與鹽類) :

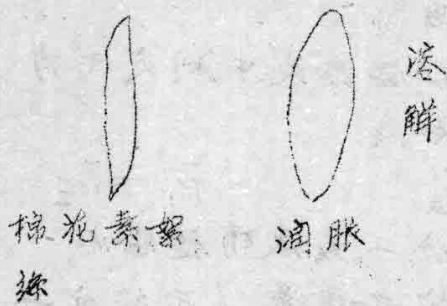
在溶解時分子或離子從晶体表面溶解出去。

最小的質點 (分子或離子) 直接放在一起，即物質不能穿透之。

(現在我們知道有離子結晶格子如 NaCl

分子結晶格子如 H₂, I₂, HC 等)

Crystalloids (現在稱為膠體) (澱粉與蛋白質)



水走入固态物质，先润胀，再溶解



最小质点中间有空缝，液体可穿入其中。

它又发现许多有机天然物，如淀粉，棉酚素与蛋白质，依照它们在偏极光中的行为，是结晶的。（即发生双折射—非各向同性）

所以 C. Nägeli 与 S. Schwendener (1877)：

此许多物质有一特殊结构，称为 micell [(单数 micell, 多数 micelle.) 此字由 mica (粒屑之意) 而来] 的结构。

棉花素絮等有许多微小的 micelle (显微镜看不见的)。

micelle 是超分子的结晶的质点，互相之间有空缝分开，润胀水或其他润胀液体可以穿透进去。

因为硝化混合物作用时，固态棉花素可化为硝磺棉花素，他们再假定液体可穿透入 micelle，故可分为 micelle 间的反应与 micelle 内的反应。

micell 之间的力量是弱的。因为 micell 间仅由较弱之力结合，他们再假定此结晶的 micelle 可作为已润胀的胶体质点而走入溶液，（现在我们知道润胀并不在一切的胶体发生而仅在线状胶体发生），在溶液中 micell 保持其单个性。

关于 micelle 之详情 C. Nägeli 并无有根据的观念。它又是说 micelle 是远在显微镜看得见范围之外的微小晶体。

此时人们仅知：

棉花素 $(C_6H_{10}O_5)_n$

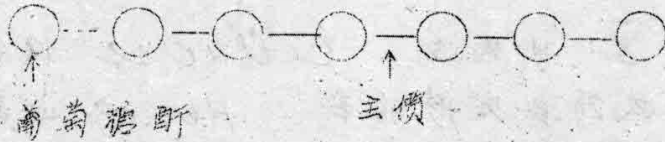
棉花素与葡萄糖之关系尚未确定（在 1921 Monier-Williams 确定之）

人们把棉花素当作小分子缔合成的大聚集体。

对于分子之大小与胶体质点 (micelle) 之内部结构，当时不知道。

第一期

此时已知纤维素是主价键



但不知棉花素的分子量是很大的 (即更不知道它的分子是巨分子)。

由 X-射线研究棉花素的非各向同性的结晶结构是最后弄清楚了。若干胶体溶液的溶体物质已被提出为巨分子, 但 K. H. Meyer 与 H. Mark 仍认为由于较长的主价键充分子内聚力大, 所以胶体物质仍是主价键结合成的物质 (见小分子与大分子理论)。

K. H. Meyer 与 H. Mark, 1928-1930.

分子间的各尔(塔崩区)原子由主价力成主价键

主价键由小粒(塔崩区)内结成束 (即小粒)

小粒由主价键构成, 而非由上述之小分子构成,

主价键 (棉花的棉花素) 相当于小粒的长度 (现知应为 3000 个葡萄糖基)

小粒由 40-60 键结成。

小粒长 600 Å (学藤之天然棉花素, 用 X 射线测定出来)

许多小粒, 小粒间力, 成螺旋, 膜片等。

在螺旋与膜片等中, 小粒如墙中之砖, 所谓“砖模型”。

砖由特殊的“小粒间力”组成的泥灰胶结起来。仍是单个小粒。

有小粒表面反应 } 与 C. Nageli 相似
交换反应

与 C. Nageli 比较:

不同点: 主价键而非小分子

小粒内部结构: 主价力

小粒内力

又有小粒间力

相同点: 单个小粒

反应方式

Herzog 1926: 从 X-射线图, Cellulose 仅约有 75% 存在于结晶状态, 故有非定形物料。Herzog 建议非定形物料为小粒间的一个另外的结晶物质。

第三期

此时若干胶体溶液的胶体质点是巨分子已被完全证实 (见小分子与巨分子理论)

所以 O. Kratky 与 H. Mark 1934-1938:

(变更之小粒理论)

结晶区 — Micelle

非定形区

巨分子贯穿许多 micelle

放弃单个小粒之观念。

小粒表面反应 — 小粒间反应

交换反应 — 小粒内反应

非定形区亦是棉麻质不是另外的胶结物质。

H. S. Staudinger 等提出此小粒与 C. Nägeli 原来之小粒甚不相同, 应当取消小粒之名称。

纤维结构在棉麻质主要的即为结晶区 (小粒) 与非定形区在纤维内相互之关系, 即小粒结构。

在纤维中有许许多多近乎平行之链分子, 在此中有格子秩序之区域 (即小粒) 此区域统计学的分布于许许多多近乎并行之链分子中, “结晶”区域与秩序较差之“非定形”区域交互于纤维之中, 一个某链通过数个微粒, 使整个结构结, 小粒之线延长与分子链长度无关。

O. Kratky 与 H. Mark (1937)

由结晶区逐渐转移为非定形区, 二者之间无一定之界限。结晶区的形状亦不一定。

在小粒系统 (如棉麻质) 中, 其特性为链分子间的内聚力各处不相等, 在结晶区内聚力最大, 在非定形区内聚力较弱。

天然纤维约有 70% 之结晶区, 再生纤维 (人造纤维) 约有 40% 的结晶区。

○ Kratky (1938) 的具有贯穿的链分子的小粒示意图。

由此示意图可提出二点

a) 结晶区与非结晶区的大致统计学的分布。

b) 结晶区与非结晶区的大致连续的过渡。

固体之名词，其通常之意义为具有刚性或维持其形状或体积之物质形状。而结晶固体，则组成此之固体之原子或分子之排列有完全规则性，而无定形固体则与之相反。

在低分子物，结晶固体为由可见晶体组成之物质。此处晶体为具有以一定特殊角度而相遇之平面之固体。除此之外，一个结晶固体是全部结晶的。在巨分子物，此种情形，较为少见。大多巨分子物非可见之晶体，而且由结晶区与无定形区组成。

棉麻质之絮丝亦然。此非可见之晶体，亦由许多结晶区与许多无定形区组成。此结晶区即为小粒 (micelle)。在此结晶区，棉麻质链之排列具有完全规则性。在无定形区则棉花素链之排列不规则。

前节小分子与巨分子理论从胶体溶液来讲，此段从絮丝与膜片 (固态) 来讲，此间之关系略述如下：

絮丝或膜片	胶体溶液	
1. 小粒 (小分子次价结合)	小粒—胶体 (小分子次价结合)	低分子分散 体—小分子
2. 小粒 (主价键次价结合)	小粒—胶体 (主价键次价结合)	主价键 DP=120
3. 不是单个小粒 (巨分子贯穿许多小粒)	小粒—胶体	分子胶体— 巨分子

棉麻质絮丝的结晶结构 (Crystalline structure) (膜片)

结晶结构，在棉麻质絮丝即为结晶区的结构。

在结晶区，棉麻质链之排列有规则性，故有空间格子 (Space lattice)

单位格子晶胞 (unit cell, crystallographic elementary cell) 是有规则排列之最小单位

棉花素 (如苧麻中之天然棉花素) 之单位格子中，基价键 (primary valence chain)，即棉花素链，沿絮丝轴 (b-轴)

通过单位格子。单位格子为单斜系。棉花素式糖之长度为 $10.3A^{\circ}$ (纤维周期, Fiber period) 棉花素式糖单位之下半部 (一半联接) 偏转过 180° , 故棉花素键成为四方螺旋轴 (digonal screw axis), 在单位格子中有两组四方螺旋轴通过, 单位格子之各目次为 $a = 8.35$, $b = 10.3$, $c = 7.9A^{\circ}$ a 与 c 间之角 $\beta = 84^{\circ}$ 。葡萄糖基之平面在单位格子之 ab 平面中, 单位格子之每角与中心各有一棉花素键, 每角上之二个葡萄糖基为四个相邻单位格子所共有, 故每单位格子有二个葡萄糖基与中心之二个葡萄糖基, 一共每单位格子有四个葡萄糖基。

单位格子在结晶区向各方向重复延展, 勿与棉花素分子或小粒混淆。

上述二组四方螺旋轴以相反之方向通过单位格子, 如将苧麻棉花素 (天然棉花素即棉花素 I) 用氢氧化钠处理直接成为棉花素 II。此与自溶液沉淀出来之棉花素 II, 其晶体格子完全相同, 由于统计学的理由, 在沉淀出来或纺成之棉花素中, 大致是二种方向相反之棉花素键, 此二种键之数目相等, 故棉花素 I 含有二组以相反方向而通过之许多键。如不将天然棉花素之外形搅攘亦可得棉花素 II, 在此手续中, 一组棉花素键完全被颠倒过来, 实为不可想像之事, 故必须假想天然棉花素 (棉花素 I) 中, 棉花素键之排列与在棉花素 II 中者相同。

沿 b 轴, 葡萄糖基用 1:4 glucos die bonds 联合, 沿 a -轴在各葡萄糖环之各二个氧原子间有氢键 (次价) 结合, 沿 c 轴 van der Waals 力 (次价) 将格子结合, 最强之力为沿 b 轴之基价键, 沿 a 轴 (ab 平面) 之氢键网络, 其力亦较大, 但与 ab 平面垂直, 则有 Van der Waals 力, 此力则较弱。

以上所述为天然棉花素 (棉花素 I) 之结晶结构, 所有苧麻、棉花、纸浆之棉花素皆如此。

天然棉花素 (如亚麻, flax, 大麻 hemp, 或苧麻 ramie) 棉花素之小粒, 其长度高于 $600A^{\circ}$ (约 120 葡萄糖基), 宽度在 $50A^{\circ}$ ($50 \div 8 = 6$) 与 $100A^{\circ}$ ($100 \div 8 = 12$) 之间, (平均而论)。

棉花素之空间格子属于基价键型 (Primary valence cha-intype) 为巨分子物空间格子之一种, 在此型中许多基价键通

过全部小粒，并沿纤维轴，单位格子仅含少数基本分子，通常二个或三个，在其他二方向，小粒由次价键结合，此型之特点为机械性之显著的非各向同性 (anisotropy)，在一方向其机械性强，与此垂直之二方向，机械性弱且易于裂开 (Cleavage)

又在棉花素 I 格子中在 ab 平面有基键键与氢键网，其力最强与此平面垂直则有较弱之 *Van der Waals* 力，故棉花素格子可视为链格子 (Chain lattice) 与层格子 (layer lattice) 之联合。

§2 胶体

此段中胶组胶体一律改为小粒胶体

分散系统之分类

在胶体研究史中，最初研究分散物胶体 (Dispersoid Colloid)。此种胶体溶液，其胶体质点之大小，在悬濁液 (其质点仍可用显微镜看到) 与分子溶液 (其小分子即用超显微镜亦不能看到) 之间。故依照 *Wo. Ostwald* 胶体为分散系统之一类。

表 1: 分散系统分类，根据质点直径

(*Wo. Ostwald*)

粗分散系统	胶体系统	分子分散系统
	分散度增加	
	↓	↓
	0.1 μ 至 1 $m\mu$	
直径大于 0.1 μ ；不通 过滤纸；用显微镜可 以看到。	通过滤纸，用显微镜 不能看到；用渗析器 分离。	直径小于 1 $m\mu$ ，通 过滤纸；用显微镜不 能看到；通过渗析器

此种分类仅适用于分散物胶体，分散物胶体为胶体之一类，在此中，一固态或液态物被弄细至一定之分散度。此种胶体之质点循例是近乎球状的，并且是多分散的。

由于新的知识 (尤其是有关胶体区域的新知识) 此种分类在许多地方已被超越了，因为根据质点直径而分为三系统仅适用于有近乎球状质点之胶体，即适用于球状胶体，但不适用于细长质点之胶体之溶液，即不适用于线状胶体。如一枝高分

子的石蜡 $C_{100}H_{202}$ 之线状分子，其直径为 0.15μ ，其长度为 12.5μ 。如仅考虑其长度，则此石蜡之溶液可作为胶体。事实上其溶液之行为如一低分子物之溶液。大如棉花纤维素聚合度 3000 之线状分子，其长度为 1.5μ ，即其长度已远走入可见区域内，但因为其线状分子之直径小，约 0.2μ ，故任何显微镜的观察皆不能看到。而此种物质之溶液适表示代表性的胶体性质。

由于此种原因，将各分散系统之上下界限用另一方法来划分，为合宜之事，（尤其是对有机胶体）即依其构造单元所含原子的原子数来划分。此种划分先与质点之形状无关，此新分类法既适用于球状胶体亦适用于线状胶体。依照单元质点所含原子数，可将分散系统为下开三类，此三类自然的有过渡物来衔接起来，上表之分类亦如此。

表 2. 分散系统之新分类 根据原子数
(H. Staudinger)

粗分散系统	胶体系统	低分子分散系统
质点由多于 10^9 个原子构成，不通过滤纸，可用显微镜看到，质点是多分散的	质点由 10^3 至 10^9 个原子构成，用显微镜不能看到，用离心机分离，质点是多分散的或单分散的	质点由 2 至 10^3 个原子构成，用显微镜不能看到，通过滤纸，为单一物质之分子，其构造相同，大小相同

分散系统之第一类，即低分子分散系统，所含质点由少数原子至最高 1000 原子构成。此种小质点之构造原理是简单的，几乎皆可被再清楚。此质点或为正常分子，其所有原子皆用基价联结，或为离子。复杂构造之质点，如超分子，几个小分子所成之分子化合物，但例易于测定其为大分子或分子化合物，其大小可用通常方法测定。如由单一物质出发，则其分子或离子大小相同，构造相同。在此种低分子物之混合物中，因为各物质之分子或离子之大小，又构造方式不同，其物理与化学性之差别大多足够的大，所以可用物理与化学法分为单一物质。

粗分散系统类所含大质点至少至 10^6 或更多之原子构成，此质点大小之质点可用显微镜看到，故其大小可以测定，此为固

态物或液态物之是浊液与乳浊液。此种分散系统是多分散的，其质点大小不同，视用以制备此分散系统之固态与液态物之构造方式，而质点之构造方式，可十分不相同。

最后，胶体为分散系统之一类，其质点合约 10^3 至 10^9 原子，即其质点大小，在由少数原子所构成之小质点与粗分散系统之质点之间。此种大小之质点，与粗分散系统之质点不相同，可用显微镜不能看到。此种质点扩散甚慢，可在渗析器中与小质点分开。此种胶体溶液中之质点，循列不是单一大小的，而其溶液是多分散的；在所有分散物质胶体皆如此，如将固态或液态物分散而至胶体大小，其所得之有机胶体皆如此。又小粒胶体 (micelle colloid) 之溶液中，胶体质点由于许多小分子结合而成，如在含水肥皂溶液中，故此种胶体质点是多分散的。最后，分子胶体类中，其胶体质点为巨分子本身，因为此种物质多为聚合物同系物 (Polymer homologue) 之混合物，故胶体质点大多大小不同。

胶体溶液之分类

如就以下之胶体溶液而论

分散介质	分散部分 (分散相)
液態	液態
液態	固態

则其制备与性质表示十分大之差别，故将此胶体之区域再分为小类：

a) 分为亲液 (lyophilic) 与憎液 (lyophobic) 胶体。

因为分散相对于分散介质之行为十分不同，故许多胶体研究者遂将胶体依据其对分散介质之行为而分为亲液与憎液的胶体。此二类胶体之制备与其胶体质点之构造甚不相同。

憎液胶体为分散物胶体 (dispersoid colloid)，如分散之物质，在某溶液中不溶解，仅在此种溶液中始可成此种分散系统。氯化物与金属，不溶有机物可在水中分散为胶体，即其溶液为水溶胶 (hydrosol) 而余盐与其他水溶盐类在苯或甲基苯中可得到胶体溶液，即成为有机溶胶 (organosol)，又有糖在有机溶液中之胶体分散系统。

第二类 亲液胶体，主要的在有机化学中有其例。巨分子

物与肥皂属于此类，此皆用一简单之溶解步骤即分散为胶体。如某溶剂能使胶体质点溶剂化，此将始可成胶体溶液。此处有水溶液，如胶体肥皂溶液、淀粉、肝糖与蛋白质等之溶液。又有甚多之有机溶液，属于此类者，有橡胶在苯中之溶液，或多糖之酯与醚在有机溶剂中之溶液，形成此种胶体质点无需分散剂 (Peptizator)。此处，胶体质点之表面为由溶剂所成之溶剂化物壳。

分子胶体 (molecule colloid) 与小粒胶体 (micelle colloid) 皆属于亲液胶体类。

b) 分为电稳定 (electrostatic) 与溶剂稳定 (solventolatic) 胶体，即根据胶体在分散介质中如何稳定而分类。

胶体为有一定分散度的物质质点，然则为何各质点可以存在而不因表面力而凝聚成较大之质点。根据此点可区分为二类胶体，其一类称为“电稳定胶体”，此类胶体之质点荷电，因电荷而互相排斥，故胶体质点可以存在；如不带电则凝聚。其他一类称为“溶剂稳定胶体”，其胶体质点不荷电，因溶剂化故而稳定。最初仅知有电稳定胶体，其后始知又有溶剂稳定胶体。

I 电稳定胶体

属于此类之胶体，其内部构造甚不相同。彼等有一共同性质，即其胶体质点荷电即或为负离子或为正离子。而胶体质点之内部构造则完全不同，共有三种。

1. 分散物胶体 (憎液) 其电荷时常来自外来之分散剂，附着于胶体质点之表面，不论悬胶体 (Suspensoid) 与乳胶体 (emulsoid) 皆如此。

胶体质点之电荷视制备而不同，有荷正电与荷负电之胶体质点；电荷之种类视用以制分散物胶体之保护胶体 (Protecting colloid) 之种类而定。此种保护胶体为巨分子物，如蛋白质或淀粉或小粒胶体，如肥皂溶液。此种保护胶体然例是亲液不均质物 (lyophilic heteropolar substances) 溶于分散介质，但不溶于分散相。此保护胶体因次价力或 van der Waal 氏力而吸附于胶体质点之表面。不论将物质用机械的破碎，如在胶体磨中，以便物质分散至胶体的分散，或用络合，(如由一溶液中沉淀出来) 以形成胶体质点形成，此种保护胶体，(一种分散剂) 在大多情形下是必需的。

又小粒膠本 (親液) 如肥皂与胶体染料, 小粒由低分子的有机化合物构成, 因此而带电荷 (下段再详述之)

3. 巨分子化合物

多羟基酸如各种 Pectin acids

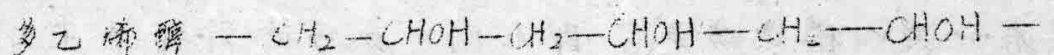
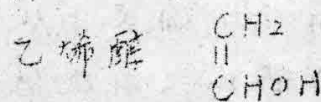
多价盐基

最重要之巨分子产物, 蛋白质, 其胶体分子是两性的含有盐基与酸基

此三种由胶体有一通性, 即因为其胶体离子之大小而表现一半特殊性质 (即胶体性质)

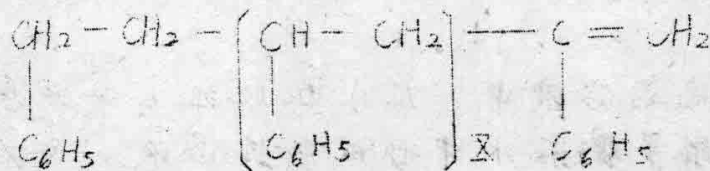
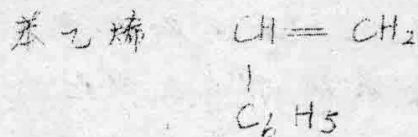
II 溶剂稳定胶体 (親液)

水溶液如無極 (homöopolar) 而有羟基之分子胶体, Dimension 大, 溶于水, 不凝聚出来而不荷电, 如多乙烯醇 (polyvinyl alcohols):



又如無磷酸之淀粉糊精物, 肝糖糊精物

有机溶剂, 無極巨分子物亦可溶于有机溶剂中, 此时胶体为不荷电之巨分子, 如巨分子的多苯乙烯在有机溶剂中。



胶体溶液之新分类法分为分散物胶体 (Dispersoid Colloid) 小粒胶体 (micelle Colloid) 与分子胶体 (molecule Colloid)

上述胶体溶液之旧法分类, 未从胶体质点之内部构造来看, 以此胶体之重要一类, 即分子胶体一类不能显示出来。

现在吾人在许多情形时, 已知道胶体质点之构造, 故可根据胶体质点之制箭法与其内部构造而将胶体区分为以下数类。

第一类包括憎液分散物胶体, 在此种胶体, 胶态表现物质之一定分散形状, 使用适合之分散法, 可将任何固态与液态物分散而使其质点具有胶体大小。某物质在某分散介质中不溶解

如此始可判明此种分散系统。分散物胶体在形成时，常以不单一大小之质点，故常是多分散的。憎液胶体质点在其表面上有电荷时，始可存在。

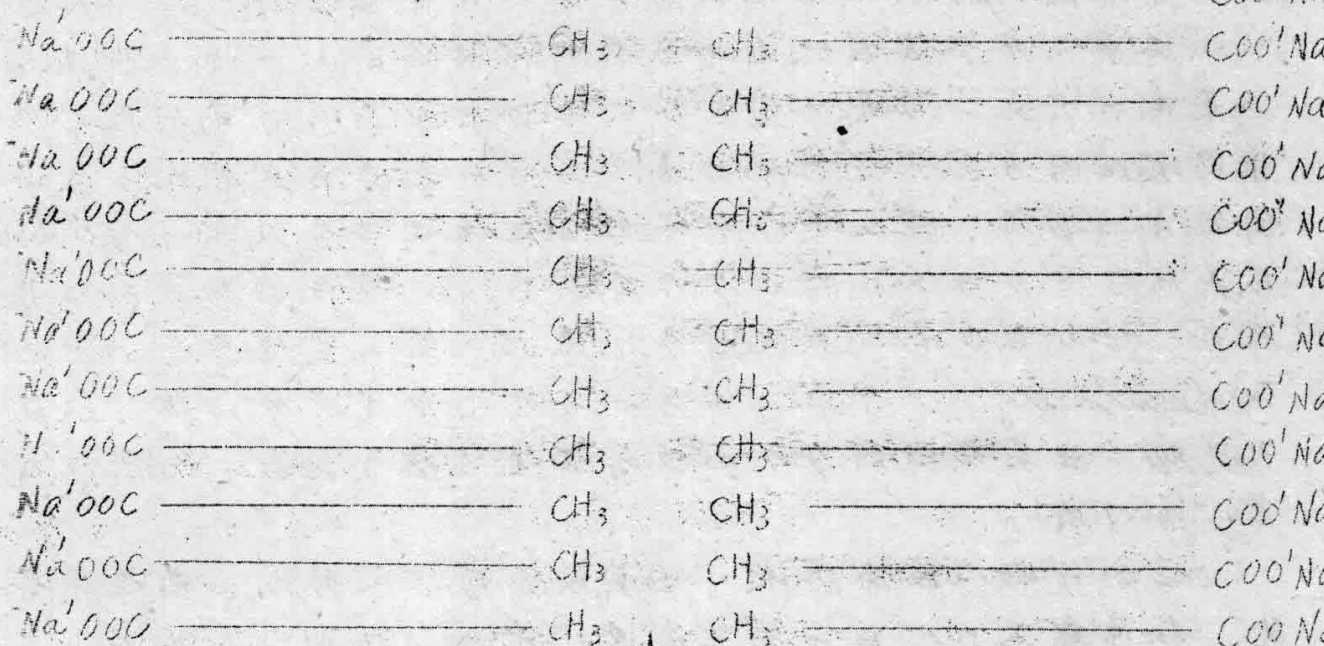
将固态或液态物质溶解于溶剂中，如将干胶体（分散剂）即形成其胶体溶液。此种胶体包括在第二类中，此为亲液胶体之美。此类胶体，其胶体质点无保护层而直接被溶剂所溶剂化。仅与溶解物有亲属关系之溶剂始可作为形成此种胶体溶液之溶剂。亲液胶体依照其胶体质点之形成与内部结构而分为二小类，其一为小粒胶体，其他为分子胶体。

将某种低分子有机物溶于某种溶剂中，此物质不分散至分子或单个离子，即不形成正常溶液，而由于次价键或 Van der Waal 氏力，许多单个分子或离子结合为较大之聚集体 (aggregate)。因此成胶体质点。如此构造之胶体质点称为小粒，即亲液胶体之胶体质点。此种胶体所遵循之例是由低分子物之许多不均整分子构造而成。能形成小粒胶体之有机低分子物必须具有一定之构造方式，即在同一分子含有亲液基与憎液基。仅在一定之溶剂中，且在一定浓度时，始形成小粒，在其他溶剂中则形成分子分散溶液。由小分子形小粒与小粒分裂为小分子是可逆的，此种形成循例称为缔合。此种小粒多为荷电之胶体质点，但与分散物胶体之电荷不同，其电荷为构成胶体质点之分子之一成分，并非由一外来分散剂而带到胶体质点上。因为在溶解步骤时形成不同大小之小粒，故小粒胶体常是多分散的。

例如在胶体肥皂溶液中，有小粒胶体。一定构造之低分子物由于特殊之溶解步骤在水中形成胶体溶液。为在溶液中形成肥皂小粒起见，其低分子有机化合物之构造必须如下：在其分子中有一较大之有机基与一小离子产生基 (ionogenic group)。有机基通常为石蜡链。石蜡链有提提小粒之形成。小离子产生基可为正离子或负离子。在低分子酸或盐基之盐类溶于水时，正常离子形成，因为离子产生基之溶剂化足以使小而憎液之有机基走入溶液。在有机基之一定大小以上，如脂肪酸而有多于 10 至 12 个碳原子之硬链，则溶解不復可行。此种盐类不溶于水，而以胶体状态溶于此溶剂中。此时大而憎液之碳氢化合物链由于 van der

Waarl 氏力而结合，以成此胶体质点，此碳氢化合物链形成小粒之内部。离子产生基在小粒朝向水之表面上，被溶剂化而使胶组溶解。

因为小粒在一个方向之生长速度特别有利，故即最小之小粒亦已有一延长之形状，如图所示。



肥皂小粒之构造

在此小小粒中，结晶部分仍以此他不能用X射线来检查出来。在溶液浓度增加时，小的小粒之生长增加，又结合而成较大之小粒，以此而成大小粒。其构造已可用X射线法检查出来。故可分为小的小粒，其大的小粒具有可被X射线检查出来之大小。

因为同一脂肪酸之小粒之大小，非但因溶液之浓度与温度而变更，加入盐类亦可使小粒大小受影响，故肥皂小粒之准确大小不能记录出来。在甚大之冲淡中，小粒形成停止，而是一分子溶液，Mc Bain 认为小粒溶液与正常溶液之可逆状态为此小粒胶体类之特性。

在分子液体，构成胶体质点之 10^3 至 10^9 原子，由基键联结。在此时，胶体质点为一分子，此分子之构造在原理上与低分子物之分子相同。但胶体大小之分子在许多方面与低分子物之分子有特性的区别，因此此种胶体分子称为巨分子。有此种

分子之物除作为胶体而溶解外，并不能以其他方式而溶解，除非假想其巨分子因基键联接断裂而被毁坏。此种巨分子物在有机化学内甚为重要。属于此类者有巨分子物与巨聚合物，如蛋白质、多糖、橡胶，又合成巨聚合物。巨分子物溶液中之胶体质点，如为纯均相物，则不荷电，如为不均相巨分子物，则荷电。

一串之分子胶体，有与分散物胶体相同之性质，即其质点不是单一大小，而是不同大小之巨分子之不可分离的混合物，依照现在的方法不能将他分离为巨分子构造方式相同，大小相同之单一物质。但此外，分子胶体溶液之多分散性 (Polydispersity) 根源在于巨分子大小之区别，因此种多分散性为物质之性质而非另一种分散状态。故此种多分散性，称为多分子性 (Polymolecularity)，所有合成巨分子物皆属于多分子物，又所有天然物，在其制造时多少已被降解者亦属于此类，如许多纤维素与蛋白质。

巨分子物之胶体溶液，由其胶体质点之形成与构造式样而讨论，在原理上与低分子物之溶液相符合，故旧法依表1之意义而将胶体系统与分子分散系统分开，在现在而论，已不復有效，必需，如表2所示者，区分巨分子分散系统与低分子分散系统。

最后，在低分子物，分子可由次键结合为较大之质点，巨分子亦可由次键而结合为更大之质点。此种质点在低分子化学称为超分子或缔合。由巨分子缔合物所成胶体溶液之质点为多分散的，可称为巨分子缔合。

以此，胶体可分为以下数类：

1. 分散物胶体
2. 小粒胶体
3. 分子胶体
4. 巨分子缔合

表3 胶体溶液之新分类 (H. Staudinger)

	对分散介质的行为	电荷	溶液之粘滞度	例如：以下之水溶液
I. 分散物胶体				
a) 悬胶体	增浓	荷电	依粘滞度	聚合金属氯化物 油之乳液
b) 乳胶体	增浓	荷电	依粘滞度	