

Amberlite XAD 수지에 대한 일치환 할로 페놀들의 흡착거동에 관한 연구

李澤赫·李大云*

배재대학 화학과

*연세대학교 이과대학 화학과

(1989. 7. 18 접수)

Adsorption Behavior of Monosubstituted-Halophenols by Amberlite XAD Resins

Tack Hyuck Lee and Dai Woon Lee*

Department of Chemistry, Paichai University, Taejeon 301-160, Korea

*Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received July 18, 1989)

요 약. Amberlite XAD-2 및 XAD-7 수지에 대한 페놀과 그 할로젠 일치환체들에 대한 흡착성을 분포계수를 측정하여 조사하였다. XAD 수지에 대한 페놀의 흡착은 Langmuir 등온흡착으로 설명될 수 있었으며, 이 때의 흡착은 분자의 크기에 따르는, 즉 분산상호작용에 기인하는 전형적인 물리흡착임을 알았다. 고분자 합성수지에 대한 페놀류의 흡착에너지는 Lennard-Jones potential로 계산하였다. 이 때 고분자 수지의 반지름은 수지의 최소기본단위의 van der Waals 부피로부터 계산하였으며 페놀류의 분자 반지름도 같은 방법으로 구하였다. 페놀유도체들의 흡착성은 각 수지에 대한 시료의 Stacking factor (F) - 고분자 수지와 페놀류사이의 van der Waals 부피로부터 구한 평형거리의 보정인자 - 로부터 흡착 에너지를 구하고 배치법으로 측정된 흡착엔탈피값과 비교함으로써 설명할 수 있었다. 각 수지에 대한 페놀이온의 흡착엔탈피는 쌍극자 작용력이나 하전-쌍극자 상호작용보다 분산상호작용이 주 요인인 것으로 나타났다.

ABSTRACT. The adsorption mechanisms of phenols on XAD-2 and XAD-7 resins were studied by using the distribution coefficient ($\log K_d$) measured in the optimum adsorption conditions. It was observed that the Langmuir adsorption isotherm, indicating a molecular size-dependent adsorption, was appropriate for characterizing the adsorption behaviors of phenols on XAD-2 and XAD-7 resins. The adsorption energies of phenols on XAD resins were calculated by Lennard-Jones potential equation. In the calculation of the adsorption energy, the molecular radii and dipole moments of the resins and phenols were calculated by their van der Waals volumes and Debye equation, respectively. The stacking factor (F) were determined from the ratio of the equilibrium distance to the stacking distance of molecules. In order to explain the adsorption energy calculated from the stacking factor it was compared with the adsorption enthalpy for each of phenols which was experimentally determined by batch adsorption shake method. It was observed that the adsorption enthalpy of phenolate ions on the XAD resins was likely to be more seriously affected by dispersion interaction than by a dipole or a charge interaction.

서 론

고분자 흡착제로 쓰이는 고분자 합성수지에 대한 유기물질의 흡착성에 대한 연구는 최근 급속히 발전한 크로마토그래피의 정지상과 시료분자 사이의 상호작용을 규명하는데 기초연구가 되며 HPLC에 의한 유기물질 분리에 있어서 시료머무름에 대한 이론적인 설명과 예측을 가능하게 하며, 특히 유기환경오염물질의 흡착분리 및 처리에 대한 활용연구가 된다. 따라서 XAD 계열의 수지를 흡착제로 하여 유기시약이나 금속이온들을 흡착분리하는 연구가 많이 진행되어 왔다.

Kamball과 Yates는 흡착제인 고분자와 유기 시료분자사이의 상호작용은 고분자의 표면에서 일어나는 일종의 표면농축현상인 물리적 흡착으로 보고 이 때의 흡착에너지를 구하였다^{1,2}. 한편 de Boer는 흡착제인 고분자와 시료분자 사이에 화학적 흡착이 일어날 때의 흡착에너지를 구하였다³. 또한 Lennard-Jones는 분자와 분자 사이의 상호작용과 반발작용을 고려하여 흡착에너지를 계산식을 유도하였다⁴⁻⁸.

Jhon들은 원자의 분극률로부터 분산계수를 효과적으로 계산하는 방법을 제안하였으며⁹, Bondi는 비금속 원소들의 van der Waals 부피와 분자 반지름을 계산하는 방법을 보고하였다¹⁰. 한편 고분자 수지의 van der Waals 부피는 수지의 최소 기본단위분자로부터 계산하는 방법이 Huggins¹¹와 Corradini¹²에 의해 제안되었다. 한편 기체상태의 분자가 고분자 표면에 흡착되는 흡착평형에서 흡착분포는 기체의 압력, 온도 그리고 고분자 흡착제의 표면적과 흡착되는 시료분자의 특성에 관련되는 함수이다. Langmuir는 등온흡착을 고려하여 고분자 흡착제와 시료분자사이의 1:1 흡착에 의한 단일층 흡착일 때의 흡착평형을 설명하였다¹³⁻¹⁵. 그러나 Thomas들은 일반적으로 물리적 흡착인 경우에는 다층흡착도 가능하며, BET 흡착모델에서 흡착 평형압력, p 와 흡착되는 시료의 포화압력인 p_0 와의 비; p/p_0 가 0.2 이상에서는 그 흡착이 Langmuir 식으로부터 벗어난다고 보고하였다¹⁶. 그러나 Young들은 BET 모델에 따르는 흡착에서도 첫째층 흡착이 둘째층에서의 흡착보다 우세하며, 둘째층 흡착엔탈피는 첫째층 흡착

엔탈피의 10% 정도라고 하였으며, 단일층 흡착이 완료되는 점까지는 Langmuir 모델을 따른다고 보고하였다^{17,18}.

Pietrzyk들은 XAD-2 수지에 대한 페놀과 니트로페놀 및 몇 가지 클로로페놀들의 치환기의 변화에 따르는 흡착성을 분포계수를 측정하여 조사하였으며, 고분자 합성수지에 대한 유기산의 분포계수를 구하는 식을 유도하였다¹⁹.

본 연구에서는 구조가 서로 다른 합성수지, 즉 styrene-divinylbenzene 공중합체인 XAD-2 수지와 polyacrylate인 XAD-7 수지를 선택하고 이들 수지에 대한 페놀과 그 할로겐 일치환유도체들의 흡착성 및 흡착에너지를 규명하고자 흡착엔탈피를 측정하였다. 그리고 고분자 합성수지에 대한 흡착에너지를 Langmuir 흡착모델에 따라, 고분자 합성수지의 최소기본단위와 페놀류 분자사이의 1:1 흡착모델로부터 계산된 흡착에너지를 각각의 흡착엔탈피와 비교하고 이 결과로부터 고분자 합성수지와 유기시료분자사이의 흡착성을 설명하고자 하였으며, 또한 고분자 흡착제와 유기시료분자 사이의 흡착에너지를 계산함으로써 XAD 계열 수지에 대한 페놀류의 흡착경향과 분리가능성을 예측할 수 있도록 하는데 그 목적을 두었다.

실 험

측정기기 및 기구

본 실험에서 선택한 유기시약의 분석에는 Shimadzu UV-240 자외선-가시광선 분광광도계를 사용하였으며, 배치법에 의한 실험을 위하여 사용된 진탕기는 국제이화학사 제품인 Thomas Scientific K-25형 thermoregulator(0~100°C, 온도간격 1°C, 정밀도 $\pm 0.01^\circ\text{C}$)가 부착된 분당 200회 전회의 항온수조진탕기를 사용하였다. 이때 사용된 진탕용기는 25 ml 시약병을 사용하였다.

완충용액의 pH 조절을 위하여서는 Suntex SP-5A 디지털 pH 미터를 사용하였다. 흡착에너지의 계산에는 삼보트라이컴 컴퓨터를 이용하였다.

고분자 합성수지 및 시약

XAD 고분자 합성수지. 본 실험에서는 styrene-DVB 계열의 공중합체수지인 XAD-2 수지와 polyacrylate 계열의 XAD-7 수지를 선택하였다. 이 때 선택한 각각의 수지의 입자의 크기는 40~100 mesh 인 수지를 사용하였다. 본 실험에서 선택한 수지의 정제는 각각의 합성수지를 메탄올 -1 M HCl 용액으로 충분히 환류 증류하여 유기 및 무기불순물을 제거하고 여과하여 증류수로 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 세척한 후 60°C 항온오븐에서 충분히 건조한 후 50°C 항온오븐에 보관하여 사용하였다.

시약. 본 실험에서 선택한 페놀과 그 할로젠 일치환유도체들은 모두 Merck 시약으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다.

실험에 사용된 용매인 메탄올은 1급시약을 1회 이상 증류하여 사용하였다. 또한 실험에 사용된 증류수는 비저항이 10 MΩ·cm 이상인 HPLC 용의 순수를 사용하였다.

원충용액. 매질용액의 pH 조절을 위해서 선택한 원충용액은 광역원충용액으로, 0.04 M H₃PO₄, 0.04 M H₃BO₃, 0.04 M CH₃COOH 의 혼합용액을 0.2 M NaOH 용액으로 pH를 Suntex SP-5A pH 미터로 조절하여 사용하였다.

실험법

배치법에 의한 페놀류의 흡착성. 정제된 XAD 수지 일정량을 취하여 각각 25 ml 시약병에 넣고 일정농도의 페놀을 15 ml 가한 후 par2 film 으로 밀봉하여 항온수조 진탕기로 충분히 진탕하였다.

비극성 수지인 XAD-2 수지는 수용액 중에서 팽윤되지 않으므로 진탕기로 진탕하기 전에 수지와 수용액이 잘 혼합되도록 혼든 후 진탕기로 충분히 진탕하였다. 이 때 용액 중에 흡착하지 않고 남아 있는 페놀을 UV-240 분광광도계로 분석하여 분포계수를 측정하고, 분포계수로부터 최적흡착조건을 결정하였다. 이 때 분포계수 (K_d)는 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$K_d = \frac{\text{수지에 흡착된 페놀의 양, mol/g, 수지}}{\text{용액중에 남아있는 페놀의 양, mol/ml, 용액}} \quad (1)$$

또한 페놀의 분석과장 (nm)은 다음과 같다. 페놀: 273.0, 2-클로로페놀: 273.5, 3-클로로페놀: 273.0, 4-클로로페놀: 279.5, 2-브로모페놀: 273.5, 3-브로모페놀: 273.0, 4-브로모페놀: 280.0, 2-요오드페놀: 277.1

흡착엔탈피의 측정. 본 실험에서는 XAD 수지에 대한 페놀류의 흡착엔탈피를 298 K 와 303 K 의 온도구간에서 배치법으로 분포계수를 측정하여, Gustafson 등이 Boltzman 분포²⁰로부터 유도한 흡착엔탈피의 계산식인 (2)식²¹으로부터 흡착엔탈피를 계산하였다.

$$\Delta H = \frac{2.303RT_1T_2}{T_2 - T_1} (\log K_{d1} - \log K_{d2}) \quad (2)$$

이 때 동일한 조건에서 5회 반복 실험하여 구한 각각의 흡착엔탈피의 표준편차는 ±0.28 범위이었다.

pH의 조절. XAD 고분자 수지에 대한 페놀류의 흡착에 미치는 pH의 영향을 보기 위해서 페놀류 용액의 pH를 광역원충용액으로 조절하여 $pK_a - 2$ 에서부터 $pK_a + 2$ 까지의 pH 구간에서 실험하고 이 때의 각각의 분포계수로부터 흡착엔탈피를 결정하였다.

흡착에너지의 계산

고분자 합성수지와 페놀류간의 작용력에는 분산작용력 (dispersion interaction)과 쌍극자 작용력 (dipole-dipole interaction)을 생각할 수 있으며, 고분자 수지와 페놀류 분자간의 흡착은 Langmuir 가정에 따라 1:1의 흡착이 일어난다고 하면 흡착에너지는 분산에너지와 쌍극자에너지의 합으로 계산할 수 있다.

분산에너지 (Dispersion interaction energy). Lennard-Jones potential은 다음의 (3)식으로 정리된다.

$$E_{NB} = -\frac{1}{2} \frac{C_6(A, B)}{R^6} \quad (3)$$

여기서 E_{NB} 는 비결합에너지로서 흡착제분자와 시료분자간의 분산에너지를 의미한다.

고분자 합성수지와 페놀분자 사이의 평형거리 (R)는 보정인자인 scaling factor 0.2²²를 고려하여 (4)식으로부터 계산하였다.

$$R = r_{resin} + r_{phenol} + 0.2 \quad (4)$$

수지와 페놀의 분자반지름은 각각 van der Waals 부피¹⁰로부터 계산하였다.

한편, 분산계수, $C_6(A, B)$ 는 (5)식과 (6)식으로부터 계산하였다⁹.

$$C_6(A, B) = \sum_i \sum_j C_6(i, j) \quad (5)$$

$$C_6(i, j) = \frac{3}{2} \frac{\bar{\alpha}_i \bar{\alpha}_j I_i I_j}{I_i + I_j} \quad (6)$$

여기서 $\bar{\alpha}_i, \bar{\alpha}_j$ 는 원자의 분극률로써 그 단위는 (\AA)³이고 I_i, I_j 는 이온화전압으로 그 단위는 eV 이다.

분산에너지 (E_{NB})를 계산하기 위하여 Lennard-Jones potential을 식 (7)로 정리하였다.

$$E_{NB} = -\frac{1}{2} \times 23.06 \times \frac{DSP}{R^6} \text{ (kcal/mol)} \quad (7)$$

여기서 DSP는 $C_6(A, B)$ 의 약자이다.

쌍극자에너지(Dipole-dipole interaction energy). 쌍극자에너지(E_{DD})는 식 (8)으로 주어진다.

$$E_{DD} = -\frac{2}{3KT} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{R^6} \quad (8)$$

여기서 μ_A, μ_B 는 A 및 B 분자의 쌍극자모멘트이다. 페놀류의 쌍극자모멘트는 문헌에 보고된 값을 사용하였고²³, XAD 수지에 대한 쌍극자모멘트는 Debye 식²⁴으로부터 계산하였다.

흡착에너지. 흡착에너지, E_{TT} 는 식 (9)와 같이 E_{NB} 와 E_{DD} 의 합으로 표현된다.

$$E_{TT} = E_{NB} + E_{DD} \quad (9)$$

결과 및 고찰

XAD 고분자 수지에 대한 페놀류의 흡착성

XAD 수지에 대한 페놀류의 흡착평형에 영향을 미치는 인자들은 평형에 도달하는 시간, 수지량, 페놀류의 농도 및 온도의 변화 등에 관계된다. 본

Table 1. Effect of shaking time on the adsorption of phenol on XAD-2 resin*

Time (hrs)	Adsorption amount ($\times 10^{-2}$ mmol/g, resin)
0.5	1.77
1.0	1.83
1.5	1.85
2.0	1.85
3.0	1.85
5.0	1.85

*Amount of resin taken: 500 mg; Amount of phenol taken: 1.50×10^{-2} mmol, phenol in 15 mL of aqueous solution; Temp.: 298 K.

실험에서는 고분자 흡착제 중 XAD-2 수지를, 시료는 페놀을 선택하여 흡착에 영향을 미치는 인자들을 조사하고 그 결과를 XAD-7 수지와 나머지 시료들에도 적용하였다.

진탕시간의 영향. 페놀이 XAD-2 수지에 흡착 평형을 이루는 시간을 알기 위하여 진탕시간을 30분에서 5시간까지 변화시키면서 페놀의 XAD-2 수지에 대한 분포계수($\log K_d$)를 조사하였는데 그 결과는 Table 1과 같다. Table 1에서 보듯이 1.5시간이면 평형에 도달하였으나 이후의 실험에서는 충분히 평형에 도달하도록 2시간 이상 진탕하였다. 이 때의 흡착실험의 온도는 표준상태인 298 K에서 수행하였다.

고분자 합성수지량의 영향. 페놀의 농도를 단위 XAD-2 수지량에 대해서 1.85×10^{-2} mmol/g, XAD-2 resin이 되게 고정시키고 XAD-2 수지량의 변화에 따르는 페놀의 분포계수를 측정하였는데, 그 결과는 Table 2와 같다. Table 2에서 보는 바와 같이 XAD-2 수지량이 300 mg 이상이면 일정한 $\log K_d$ 값을 보인다. 따라서, 본 실험에서는 XAD 수지를 300 mg 혹은 500 mg을 취하여 실험하였다. 페놀의 양을 1.85×10^{-2} mmol/g, resin으로 고정시킨 이유는 수지의 페놀에 대한 최대흡착량을 기준으로한 것이다.

시료농도의 영향. XAD-2 수지의 양을 500 mg으로 고정하고, 페놀용액의 농도변화에 따른 흡착의 영향을 분포계수를 측정하여 조사하였다. 그 결과는 Table 3과 같으며 XAD-2 수지에 대한

Table 2. Effect of resin amount on the log Kd of phenol on XAD-2 resin*

Resin amount (mg)	log Kd
100	< 2
200	1.76
300	1.70
400	1.69
500	1.70
750	1.69
1000	1.71

*Amount of phenol taken: 1.85×10^{-2} mmol/g, XAD-2 resin; Shaking time; 2 hrs.; Temp.: 298 K.

Table 3. Effect of phenol amount on the log Kd on XAD-2 resin*

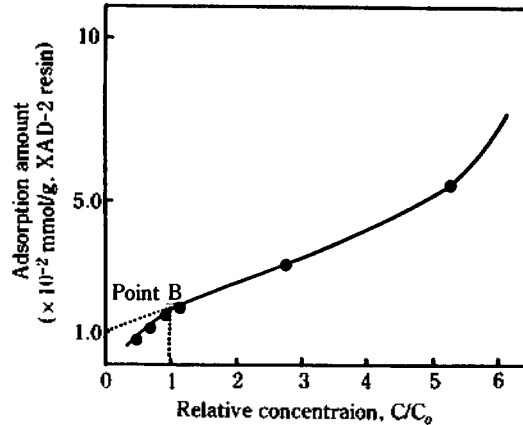
Phenol amount ($\times 10^{-3}$ mmol)	log Kd
1.00	> 3
3.00	2.32
5.00	1.89
7.00	1.69
8.00	1.70
8.50	1.69
9.00	1.68
9.50	1.70
10.00	1.69
12.00	1.47
15.00	1.39

*Amount of resin taken: 500 mg; Total volume of solution: 15 mL; Shaking time: 2 hrs.; Temp.: 298 K.

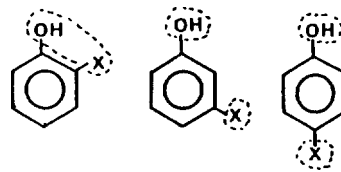
페놀의 농도가 XAD-2 수지의 최대흡착량의 75~108% 범위내에서는 일정한 log Kd 값을 보인다. 또한 XAD-2 수지에 대한 페놀의 상대농도 증가에 따른 흡착곡선을 Fig. 1에 보였다. 이 때 C는 페놀의 농도이며 C₀는 수지에 대한 페놀의 최대흡착량이다.

한편, Fig. 1에서 단일층 흡착에서(B점)^{17,18} 구한 페놀의 농도범위가 Table 3의 결과와 일치한다. 따라서 본 실험에서는 XAD-2 및 XAD-7 수지에 대하여 페놀의 농도가 최대흡착량의 80~90%일 때를 최적조건으로 하였다.

최대흡착량의 결정. 각각의 XAD 수지에 대한 페놀의 최대흡착량은 Fig. 1의 B점에서 구하였

**Fig. 1.** Adsorption curve of phenol on XAD-2 resin at 298 K.

다. 즉 XAD 수지에 가해진 페놀 농도의 90% 정도가 흡착되는 조건에서 측정된 흡착량을 XAD 수지에 대한 각 페놀류의 최대흡착량이라 하였다. 이 결과는 Table 4 및 5와 같다. 또한 XAD-2 수지는 비극성인 styrene-DVB 계열의 수지이므로 페놀분자의 극성이 클수록 흡착량은 감소할 것이 예상되는데 Table 4에서 보면 흡착량의 크기순서는 오르토>메타~파라와 같은 경향을 보였다. 이와 같은 크기의 순서는 아래와 같은 페놀분자의 극성분포의 방향성을 고려하여 정성적으로 설명할 수 있다.



따라서 흡착크기 순서는 오르토>파라>메타로 될 것이고 Table 4에서 보듯이 메타위치에 극성이 작고 부피가 큰 작용기가 있으면 오히려 메타치환체의 흡착이 좀 더 용이하게 되어서 흡착이 증가할 것이다. 그런데 이런 효과는 극성작용기를 갖는 XAD-7 수지에 대해서는 반대로 나타날 것이다. 실제로 Table 5에서 보듯이 흡착의 크기순서가 파라, 메타, 오르토의 순으로 나타나고 있다.

등온흡착 및 흡착엔탈피에 미치는 온도의 영향
등온흡착(Adsorption isotherm). XAD-2 수

Table 4. Adsorption amount of phenols on XAD-2 resin*

Substance	Adsorption amount (mmol/g, resin)	Substance	Adsorption amount (mmol/g, resin)
phenol	1.9×10^{-2}	2-Br-phenol	9.0×10^{-2}
2-Cl-phenol	4.2×10^{-2}	3-Br-phenol	8.5×10^{-2}
3-Cl-phenol	4.1×10^{-2}	4-Br-phenol	8.3×10^{-1}
4-Cl-phenol	4.0×10^{-2}	2-I-phenol	1.9×10^{-1}

*Amount of resin taken: 300 mg; Amount of phenol taken: phenol, 9.00×10^{-3} mmol; chlorophenol, 1.50×10^{-2} mmol; bromophenol, 3.00×10^{-2} mmol; iodophenol, 6.31×10^{-2} mmol; Medium 10% Methanol solution; Shaking time: 2 hrs; Temp.: 298 K.

Table 5. Adsorption amount of phenols on XAD-7 resin*

Substance	Adsorption amount (mmol/g, resin)	Substance	Adsorption amount (mmol/g, resin)
phenol	2.7×10^{-2}	2-Br-phenol	9.6×10^{-2}
2-Cl-phenol	4.8×10^{-2}	3-Br-phenol	9.8×10^{-2}
3-Cl-phenol	4.9×10^{-2}	4-Br-phenol	9.7×10^{-2}
4-Cl-phenol	4.9×10^{-2}	2-I-phenol	2.0×10^{-1}

*Amount of resin taken: 300 mg; Amount of phenol taken: phenol, 9.00×10^{-3} mmol; chlorophenol, 1.50×10^{-2} mmol; Medium: 10% methanol solution; Shaking time: 2 hrs.; Temp.; 298 K.

지에 대한 페놀의 등온흡착을 298 K에서 조사하였는데, 이 때 Langmuir 등온흡착은 p 에 대한 p/v 의 플롯이 직선관계를 보인다²⁵. 여기서 p 는 시료분자의 증기압이며 v 는 흡착체에 흡착된 부피이다. 따라서 수용액 중에서도 Langmuir 등온흡착을 따르는지를 보기 위해서 C 에 대한 C/A 의 플롯을 하여 직선성을 조사하였는데 그 결과는 Fig. 2와 같다. 여기서 C 는 페놀의 농도이며 A 는 수지에 대한 페놀의 흡착량이다.

한편 Fig. 2에서 톨루엔과 페놀의 등온흡착을 비교하였는데 이는 극성작용기인 -OH가 없고 분자량이 비슷하므로 XAD-2 수지에 대한 흡착형태를 비교하고자 하였다. 그 결과 두 물질 모두 좋은 직선성을 보이고 있으며 따라서 전형적인 Langmuir 등온흡착 모델과 일치함을 알 수 있다. 따라서 XAD-2에 대한 페놀의 흡착에는 -OH의 기여가 별로 없음을 알 수 있다.

흡착엔탈피에 미치는 온도의 영향. XAD-2 및 XAD-7 수지에 대한 페놀의 흡착은 온도의 영향을 받는데 온도가 증가하면 흡착이 감소하는 전형적인 물리적 흡착의 형태를 보인다(Fig. 3).

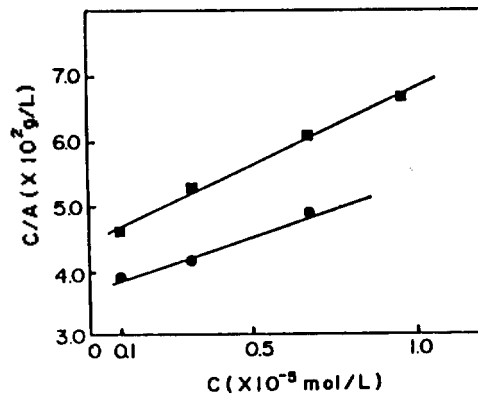


Fig. 2. Adsorption isotherm of phenol on XAD-2 at 298 K. (■) Phenol (●) Toluene

고분자 합성수지에 대한 페놀류의 흡착에너지

고분자 합성수지에 대한 페놀류의 흡착에너지를 구하여 실험에서 측정되는 흡착엔탈피와 비교하면 페놀류의 흡착성을 조사할 수 있다. 이 때 흡착에너지를 계산하기 위해서는 분자간의 평형거리와 각 분자들의 쌍극자모멘트를 필요로 한다. 따라서 고분자 합성수지 및 페놀류의 분자 반지름과 쌍극

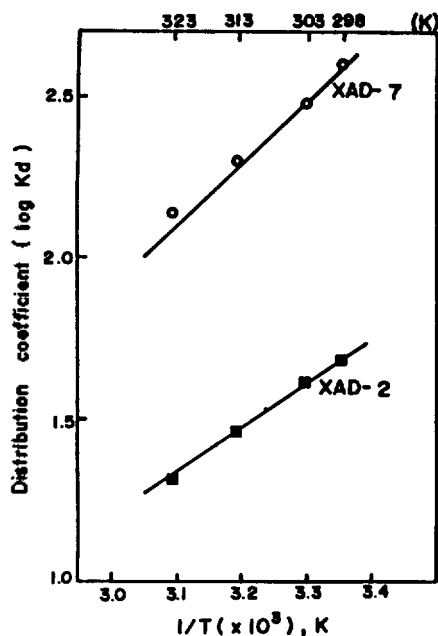


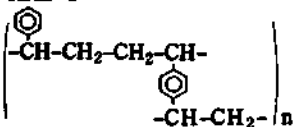
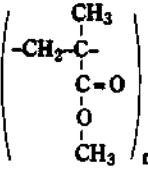
Fig. 3. Temperature dependence of adsorption of phenol on XAD resins.

자모멘트를 다음과 같이 계산하였다.

분자 반지름과 쌍극자모멘트의 결정. XAD 수지의 분자 반지름을 van der Waals 부피¹⁰로부터 구하고 Debye 식으로부터 수지의 쌍극자모멘트를 구하기 위하여서는 수지의 분자개념을 도입하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 Huggins¹¹와 Corradini¹²의 방법에 따라 고분자 수지의 반복되는 최소기본단위를 페놀과의 흡착에 관여하는 분자로 가정하고 van der Waals 부피를 구한 후 이로부터 분자반지름을 결정하였다.

XAD 수지는 Table 6에 지시하는 바와 같이 styrene-DVB 계열의 고분자 합성수지이므로 그물 구조를 이루는 부분의 styrene 한 분자와 divinylbenzene 한 분자를 기본단위로 하여 이 기본단위의 van der Waals 부피로부터 결정된 XAD-2 수지의 분자반지름을 계산하면 3.82 Å이 되며 이 기본단위로부터 계산된 쌍극자모멘트는 0.19 D 이었다. 같은 방법으로 acrylester 계열의 수지인 XAD-7 수지의 기본단위를 반복되는 acrylester 부분으로 결정하였을 때 XAD-7 수지의 분자반지

Table 6. Unit molecules, molecular radii and dipole moments of the resins*

Unit Molecule	Molecular radius ^a (Å)	Dipole moment ^b (D)
XAD-2 	3.82	0.19
XAD-7 	2.82	0.65

*Calculated by van der Waals volume.¹⁰ ^bCalculated by Debye equation.²⁴

Table 7. Molecular radii and dipole moments of phenols

Substance	Mw.	Radius(Å) ^a	Dipole moment(D) ^b
phenol	94.20	2.77	2.14
Chlorophenol	128.56	2.91	
2 Cl		2.91	1.43
3 Cl		2.91	2.19
4 Cl		2.91	2.70
bromophenol	173.12	2.96	
2 Br		2.96	1.37
3 Br		2.96	—
4 Br		2.96	2.89
2 I phenol	220.01	3.03	1.54

*Calculated by van der waals volume.¹⁰ ^bFrom Ref. 23.

름은 2.82 Å이며, 쌍극자모멘트는 0.65 D 이었다. 이상의 결과를 Table 6에 종합하였다.

또한 페놀분자의 분자반지름을 van der Waals 부피로부터 구하였고, 페놀류의 쌍극자모멘트는 문헌에 보고된 298 K에서의 값²³을 택하였는데 그 값들은 Table 7과 같다.

Stacking factor. 고분자 합성수지 분자와 페놀분자간의 작용력을 고려할 때 실제분자는 완전히 구형인 상태에서 작용하는 것이 아니므로, van

Table 8. Adsorption enthalpy of NS and AQS on XAD-2 resin

Substance	- ΔH (kcal/mol)	
	Expt.	This work
NS	4.5	4.5 (at F=0.65)
AQS	4.4	4.4 (at F=0.60)

*From Ref. (21); Taken amount of NS and AQS: 1.0×10^{-2} mmol/g, resin; F: stacking factor; NS: naphthalenesulfonate; AQS: anthraquinonesulfonate.

Table 9. Adsorption enthalpy of phenol on XAD Resins*

Resin	- ΔH (kcal/mol)	
	Expt.	Calc.
XAD-2	6.12	6.13 (at F=0.61)
XAD-7	10.08	10.11 (at F=0.56)

*Amount of resin taken: 500 mg; Amount of phenol taken: 8.00×10^{-3} mmol for XAD-2; 1.20×10^{-2} mmol for XAD-7; Medium; aqueous solution; Shaking time: 2 hrs.; Temp.: between 298 and 303K; F: stacking factor.

der Waals 부피로부터 계산된 분자간의 평형거리에 대한 실제분자의 거리의 비를 stacking factor 라 하고 흡착에너지의 보정인자로 도입하였다. 여기서 stacking factor (F)는 다음 방법으로 결정하였다.

Caillet 등이 보고한 adenine-adenine stacking distance 는 3.3 \AA ²⁶이며, Sprague 등이 보고한 graphite-graphite stacking distance 는 3.35 \AA 이다²⁷. 또 van der Waals 부피로부터 계산한 adenine adenine 의 평형거리는 6.02 \AA 이 있으며 graphite 를 벤젠 고분자로 생각했을 때 benzene-benzene 사이의 평형거리는 5.54 \AA 이었다. 따라서 평형거리에 대한 실제분자의 거리의 비인 F를 각각 구하면 adenine 의 F는 0.55이며 graphite 의 F는 0.61이다. 따라서 본 연구에서 선택한 고분자 수지와 페놀분자 사이의 F도 0.6 부근의 값을 가질 것으로 예상된다. 이와 같은 예상을 검증하기 위하여 Gustafson 등이 측정한 naphthalenesulfonate(NS)와 anthraquinonesulfonate(AQS)의 XAD-2 수지에 대한 흡착엔탈피²¹를 본 연구에서 가정한 XAD-2 수지 분자

Table 10. Adsorption energy of phenols on XAD resins*

Substance	XAD-2			XAD-7		
	E_{NB}	E_{DD}	E_{TT}	E_{NB}	E_{DD}	E_{TT}
phenol	6.12	0.01	6.13	9.72	0.39	10.11
2-Cl-phenol	6.61	0.00	6.61	10.29	0.15	10.44
3-Cl-phenol	6.61	0.01	6.62	10.29	0.36	10.65
4-Cl-phenol	6.61	0.01	6.62	10.29	0.54	10.83
2-Br-phenol	6.65	0.00	6.65	10.27	0.13	10.40
4-Br-phenol	6.65	0.01	6.66	10.27	0.59	10.86
2-I-phenol	7.27	0.00	7.27	11.12	0.16	11.27

*Calculated with stacking factor, F = 0.61 for XAD-2; F = 0.56 for XAD-7 resin; E_{NB} : dispersion energy; E_{DD} : dipole-dipole interaction energy; E_{TT} : total adsorption energy.

와 NS 및 AQS 분자 사이의 평형거리로부터 계산한 흡착에너지와 비교하여 stacking factor 를 계산한 결과 NS는 0.65, AQS는 0.60이었다 (Table 8). 이와 같은 사실은 본 연구에서 가정한 수지의 분자개념이 옳다는 것을 의미한다. 이제 XAD-2 및 XAD-7 수지에 대한 페놀분자의 흡착에 있어서의 stacking factor 를 구하기 위하여 같은 방법으로 실험값인 흡착엔탈피와 계산값인 흡착에너지를 비교한 결과 XAD-2 수지에 대해서는 F가 0.61이었으며, XAD-7 수지에 대해서는 F가 0.56이었다. 따라서 고분자 합성수지와 페놀간의 F의 범위는 0.56~0.61이었다. 이 값은 adenine 과 graphite로부터 구한 F 값의 범위와 일치한다.

여기서 XAD-2 수지에 대한 stacking factor 가 XAD-7 수지보다 큰 것은 소수성 고분자인 XAD-2 수지표면과 수용액 중에 있는 페놀분자 사이의 거리가 친수성 고분자인 XAD-7 수지보다는 작용거리가 좀 더 멀리있게 되기 때문이라고 생각된다.

따라서, 이상의 결과로부터 비극성이며 소수성인 고분자 수지에 대한 유기시료분자의 F는 0.61이며, 친수성 고분자 수지와 유기분자 사이의 F는 0.56으로 결정하였다. 이상의 결과를 Table 9에 정리하였다.

흡착에너지. 분자간에 작용하는 분산에너지와

Table 11. Adsorption enthalpy of phenols on XAD-2 resin*

Substance	Temp. (K)	log Kd	-ΔH(kcal/mol)		F
			Expt.	Calc.(F=0.61)	
phenol	298	1.682			
	303	1.608	6.12	6.13	0.61
2-Cl-phenol	298	2.427			
	303	2.366	5.04	6.61	0.64
3-Cl-phenol	298	2.209			
	303	2.142	5.54	6.62	0.63
4-Cl-phenol	298	2.280			
	303	2.212	5.62	6.62	0.63
2-Br-phenol	298	2.623			
	303	2.554	5.70	6.65	0.63
3-Br-phenol	298	2.500			
	303	2.432	5.62	6.7	0.63
4-Br-phenol	298	2.428			
	303	2.361	5.54	6.66	0.63
2-I-phenol	298	2.766			
	303	2.700	5.45	7.27	0.64

*Amount of resin taken: 300 mg; Amount of phenol taken: phenol, 5.00×10^{-3} mmol; chlorophenol, 1.00×10^{-2} mmol; bromochenol, 2.20×10^{-2} mmol; iodophenol, 4.74×10^{-2} mmol; Medium: 10% methanol solution; Shaking time: 2 hrs.

쌍극자에너지의 합을 흡착에너지로 하고 이 때의 F 값을 고려하여 XAD-2, XAD-7 수지에 대한 페놀류의 흡착에너지를 계산하고 그 결과를 Table 10에 보였다. Table 10에서 보듯이 고분자 수지의 쌍극자모멘트가 작기 때문에 흡착에너지에 대한 쌍극자에너지의 기여도는 XAD-2 수지의 경우 1% 이하이며, XAD-7 수지의 경우에는 1~16% 정도이었다. 따라서 흡착에너지의 주된 요인은 분자의 크기에 의존하는 분산에너지라고 생각된다.

흡착엔탈피와 흡착에너지의 비교

최적조건에서 각 수지에 대한 페놀류의 분포계수를 측정하고 각각의 분포계수로부터 흡착엔탈피를 계산하였는데, 이 때 흡착엔탈피는 수지분자와 시료분자 사이의 실제 작용에너지를 의미한다. 한편 분자반지름, 분산계수 및 쌍극자모멘트로부터 계산한 흡착에너지는 수지분자와 시료분자 사이의 작용에너지의 이론값을 의미한다. 따라서 각 수지에 대하여 페놀을 기준으로하여 결정된 값을 페놀

Table 12. Adsorption enthalpy of phenols on XAD-7 resin*

Substance	Temp. (K)	log Kd	-ΔH(kcal/mol)		F
			Expt.	Calc.(F=0.56)	
phenol	298	2.600			
	303	2.427	10.08	10.11	0.56
2-Cl-phenol	298	3.164			
	303	3.040	10.22	10.44	0.56
3-Cl-phenol	298	3.289			
	303	3.175	9.42	10.65	0.57
4-Cl-phenol	298	3.271			
	303	3.158	9.34	10.83	0.57
2-Br-phenol	298	3.041			
	303	2.930	9.17	10.40	0.57
3-Br-phenol	298	3.269			
	303	3.147	10.48	10.6	0.56
4-Br-phenol	298	3.184			
	303	3.049	11.16	10.86	0.56
2-I-phenol	298	3.275			
	303	3.154	10.00	11.27	0.57

*Amount of resin taken: 300 mg; Amount of phenol taken: phenol, 7.20×10^{-3} mmol; chlorophenol, 1.20×10^{-2} mmol; bromophenol, 2.40×10^{-2} mmol; iodophenol, 5.05×10^{-2} mmol; Medium: 10% methanol solution; Shaking time: 2 hrs.

할로젠일치환체들에 적용하여 계산한 흡착에너지와 측정된 흡착엔탈피를 비교하고 이 때의 에너지의 차이를 값으로 환산하여 수지에 대한 페놀유도체들의 흡착성을 설명하고자 하였다.

XAD-2 수지에 대한 페놀류의 흡착엔탈피와 흡착에너지. 페놀을 기준으로 하여 구한 stacking factor, F 0.61에서 계산된 흡착에너지를 Table 11에서 흡착엔탈피와 비교하였다(표준편차, $\sigma = \pm 0.28$). Table 11에서 보면 메타치환체의 경우에 흡착엔탈피가 약간 크게 나타나있다. 이것은 XAD-2 수지에 대한 페놀류의 흡착의 크기가 메타가 제일 작기 때문에 흡착과 탈착사이의 에너지의 변화가 오르토나 파라보다는 메타가 크다고 생각되기 때문이다.

한편 Table 11에서 보듯이 흡착엔탈피값의 치환기의 위치에 따른 변화가 크지않다. 따라서 XAD-2 수지에 대한 페놀류의 흡착은 주로 분자의 크기에 의존함을 의미한다.

Table 13. Adsorption enthalpy of phenol on XAD resins as a function of pH*

Substance	pKa**	pH	Temp.(K)	log Kd		-ΔH(kcal/mol)		
				XAD-2	XAD-7	XAD-2	XAD-7	
phenol	9.99	8.00	298	1.628	2.601			
			303	1.554	2.421	6.12	11.82	
			9.00	298	1.538	2.514		
				303	1.515	2.378	5.62	11.24
			10.00	298	1.494	2.408		
				303	1.439	2.289	4.55	9.83
		11.00	298	1.286	2.218			
			303	1.240	2.035	1.17	7.69	
		12.00	298	0.942	1.481			
			303	0.941	1.427	0.08	4.46	

Amount of resin taken: 300 mg; amount of phenol taken: 5.00×10^{-3} mmol for XAD-2, 7.20×10^{-3} mmol for XAD-7; Medium: wide range buffer solution; Shaking time: 2 hrs.

**From Ref. (28).

XAD-7 수지에 대한 페놀류의 흡착엔탈피와 흡착에너지. XAD-7 수지에 대한 페놀류의 분포계수를 최적조건에서 측정하여 흡착엔탈피(표준편차, $\sigma = \pm 0.27$)를 구하고 이 때 페놀을 기준으로 하여 결정된 F 0.56에서의 페놀류들의 흡착에너지를 Table 12에서 비교하였다. Table 12에서 보듯이 XAD-7 수지에 대한 페놀류의 흡착엔탈피도 치환기의 위치에 따르는 에너지의 변화가 크지 않고 대체로 비슷한 값을 보인다. 따라서 이 경우에도 흡착이 주로 분자의 크기에 의존함을 의미한다. 그런데 이 경우에는 메타나 파라치환체의 흡착엔탈피가 오르토치환체보다 조금 큰데 이 이유는 수지분자와 페놀류 분자사이의 분산작용력 이외에 수지분자의 극성부분인 C=O와 페놀의 극성부분인 -OH 사이의 극성작용력이 있으며 이 때 메타나 파라위치의 치환기는 수지분자내의 인접 비극성 부분과의 작용력에 기인하는 분산작용력의 증가가 있기 때문이라고 생각한다. 특히 Table 12에서 보면 파라위치에 치환기의 크기가 큰 브롬이 있을 때는 오르토나 메타치환체의 경우보다 흡착엔탈피가 2~3kcal/mol 정도 더 크게 나타난다.

한편 흡착엔탈피의 값은 XAD-7 수지의 경우 F 0.56~0.57 범위내에 있으며 페놀들은 쌍극자모멘트의 영향이 거의 나타나지 않는다. 이것은 친수성 수지의 표면에서 물이 작용하여 페놀과 수지 사이의 쌍극자인력을 감소시키기 때문이라고 생각된다.

다.

흡착엔탈피에 미치는 pH 영향

XAD 수지에 대한 pH 변화에 따른 페놀의 분포계수를 최적조건에서 측정하고 각각의 분포계수로부터 흡착엔탈피를 계산하였다. 이 때 원충용액에 의한 방해영향을 10% 메탄올 매질에서 측정된 흡착엔탈피와 비교하여 고찰하였다. 이 때 XAD-2, XAD-7 수지에 대한 10% 메탄올 매질에서의 페놀의 흡착엔탈피는 각각 6.12, 10.08 kcal/mol 이었고, pH 8 용액에서의 페놀의 각 수지에 대한 흡착엔탈피는 각각 6.12, 11.82 kcal/mol 이었다. 따라서 원충용액 중의 전해질이 흡착을 방해하지 않으며, 따라서 매질용액이 분산작용력에 의한 흡착에 거의 영향을 주지 않는다는 것을 알았다.

XAD-2 수지에 대한 페놀류의 흡착엔탈피. XAD-2 수지에 대한 pH 변화에 따른 페놀류의 흡착엔탈피를 측정하고 그 결과를 Table 13~16에 보였다. Table 13~16에서 보면 용액의 pH가 증가함에 따라 흡착이 감소하였다. pKa 부근의 pH에서 흡착의 영향을 보면 pH가 pKa일 때 분포계수가 30~40% 감소하였는데 이것은 Pietrzyk 등이 보고한 흡착분포계수의 관계식¹⁸⁾으로부터 예상되는 감소율 50%와 잘 일치한다. 이러한 pH 증가에 따르는 흡착의 현저한 감소는 결국 XAD-2 수지분자와 해리된 페놀이온간의 분산작용력의 감

Table 14. Adsorption enthalpy of chlorophenol on XAD resins, as a function of pH*

*Substance	pKa**	pH	Temp.(K)	log Kd		-ΔH(kcal/mol)	
				XAD-2	XAD-7	XAD-2	XAD-7
2-Cl-phenol	8.48	6.48	298	2.816	3.559	7.19	10.33
			303	2.729	3.234		
		8.48	298	2.605	3.141	6.94	10.16
			303	2.521	3.108		
		10.48	298	1.853	2.234	0.49	4.79
			303	1.847	2.176		
3-Cl-phenol	9.02	7.02	298	2.606	3.469	6.61	11.82
			303	2.546	3.371		
		9.02	298	2.398	3.229	6.28	11.73
			303	2.322	3.229		
		11.02	298	1.762	2.410	0.50	4.38
			303	1.756	2.357		
4-Cl-phenol	9.37	7.37	298	2.508	3.458	7.85	12.56
			303	2.423	3.306		
		9.37	298	2.278	3.235	6.78	11.60
			303	2.196	3.095		
		11.37	298	1.558	2.268	0.58	5.12
			303	1.551	2.206		

*Amount of resin taken: 300 mg; Amount of chlorophenol: 1.00×10^{-2} mmol for XAD-2, 1.20×10^{-2} mmol for XAD-7; Medium: wide range buffer solution; Shaking time: 2 hrs.

**From Ref. (28).

Table 15. Adsorption enthalpy of bromophenol on XAD resins, as a function of pH*

Substance	pKa**	pH	Temp.(K)	log Kd		-ΔH(kcal/mol)	
				XAD-2	XAD-7	XAD-2	XAD-7
2-Br-phenol	8.40	6.40	298	2.834	3.178	6.78	9.92
			303	2.752	3.058		
		8.40	298	2.667	3.000	6.69	8.51
			303	2.586	3.897		
		10.40	298	2.004	2.218	3.05	4.21
			303	1.967	2.167		
3-Br-phenol	8.85	6.85	298	2.796	3.308	7.27	10.50
			303	2.708	3.349		
		8.85	298	2.629	3.240	6.78	9.01
			303	2.547	3.240		
		10.85	298	1.979	2.538	2.64	4.30
			303	1.947	2.486		
4-Br-phenol	8.25	6.25	298	2.672	3.405	7.77	13.22
			303	2.578	3.245		
		8.25	298	2.618	3.300	7.35	9.17
			303	2.529	3.189		
		10.25	298	2.011	2.751	3.22	6.45
			303	1.972	2.673		

*Amount of resin taken: 300 mg; Amount of bromophenol: 2.20×10^{-2} mmol for XAD-2, 2.40×10^{-2} mmol for XAD-7; buffer solution; Shaking time: 2 hrs.

**From Ref. (28).

Table 16. Adsorption enthalpy of iodophenol on XAD resins, as a function of pH*

Substance	pKa**	pH	Temp.(K)	log Kd		-ΔH(kcal/mol)	
				XAD-2	XAD-7	XAD-2	XAD-7
2-I-phenol	8.46	6.46	298	2.852	3.358		
			303	2.785	3.240	5.54	9.75
		8.46	298	2.681	3.182		
			303	2.615	3.081	5.45	8.35
		10.46	298	2.084	2.438		
			303	2.040	2.395	3.64	3.55

*Amount of resin taken: 300 mg; Amount of iodophenol taken: 4.74×10^{-2} mmol for XAD-2, 5.05×10^{-2} mmol for XAD-7; Medium: wide range buffer solution; Shaking time: 2 hrs.

**From Ref. (28).

Table 17. Absorption enthalpy and adsorption energy of phenolate ions on XAD-2 resin*

Phenolate ion	pH	E_{CD}	E_{DD}	-ΔH(kcal/mol)	
				Calc.	Expt.
phenol	12.00	0.16	0.01	0.17	0.08
2-chlorophenol	10.48	0.14	0.00	0.14	0.49
3-chlorophenol	11.02	0.14	0.01	0.15	0.50
4-chlorophenol	11.37	0.14	0.01	0.15	0.58
2-bromophenol	10.40	0.13	0.00	0.13	3.05
4-bromophenol	10.85	0.13	0.01	0.14	3.22
2-iodophenol	10.46	0.13	0.00	0.13	3.64

* E_{CD} : charge dipole interaction energy; E_{DD} : dipole dipole interaction energy; $R = r_{resin} \times 0.61 + r_{phenolate ion}$.

소를 의미한다. 따라서 pH가 pK_a 이상이 되면 흡착이 현저히 감소하였다.

염기성 매질에서는 페놀류가 거의 해리하여 이온으로 존재하게 되고 이 때의 흡착에너지는 쌍극자 작용력이 주 요인이 될 것이다. 그러나 XAD-2 수지분자의 쌍극자모멘트가 0.19 D로 아주 작아서 흡착엔탈피는 작은 값이 될 것이다. Table 14에서 보듯이 페놀과 클로로페놀의 경우에는 예상과 같이 흡착엔탈피가 거의 0에 접근하였으나 분자의 크기가 더 커지면 흡착엔탈피값이 2~4 kcal/mol이 된다. 이상의 결과를 Table 17에 보였다. 페놀이 해리하여 이온이 되면 페놀이온과 XAD-2 수지분자 사이의 작용력은 식 (10)의 하전쌍극자(charge-dipole interaction energy)로부터 구할 수 있다^{7,8}.

Table 18. Adsorption enthalpy and adsorption energy of phenolate ions on XAD-7 resin*

Phenolate ion	pH	E_{CD}	E_{DD}	-ΔH(kcal/mol)	
				Calc.	Expt.
phenol	12.00	3.5	0.4	3.9	4.5
2-chlorophenol	10.48	3.1	0.2	3.3	4.8
3-chlorophenol	11.02	3.1	0.4	3.5	4.4
4-chlorophenol	11.37	3.1	0.5	3.6	5.1
2-bromophenol	10.40	3.0	0.1	3.1	4.2
4-bromophenol	10.25	3.0	0.6	3.6	6.5
2-iodophenol	10.46	2.8	0.2	3.0	3.6

* E_{CD} : charge dipole interaction energy; E_{DD} : dipole dipole interaction energy; $R = r_{resin} \times 0.56 + r_{phenolate ion}$.

$$E_{cd} = -\frac{1}{3kT} \frac{C^2 \mu^2}{R^2} \quad (10)$$

여기서 E_{cd} 는 하전-쌍극자 에너지이고 C 는 이온의 전기량이다. 이 때 페놀이온의 하전의 전기량을 $1.6 \times 10^{-19} C$ 으로 가정하고 계산한 E_{cd} 값을 Table 17에 보였다. Table 17에서 보면 흡착에너지의 계산값은 0.2 kcal/mol 정도인데 실제 흡착엔탈피는 4 kcal/mol 정도로 나타난다. 이것은 XAD-2 수지분자와 페놀이온의 비극성 부분 및 치환체 부분과의 분산작용력에 기인하는 흡착에너지의 증가로 생각된다. 따라서 이 경우 이온부분에 인접한 오르토치환체보다는 메타나 파라치환체의 경우가 흡착엔탈피가 더 크게 나타날 것으로 기대되며 실제로 Table 14~17에서 보듯이 파라>메타>오르토의 순으로 흡착엔탈피값이 나타났다.

XAD-7 수지에 대한 페놀류의 흡착엔탈피.
XAD-7 수지에 대한 pH 변화에 따른 페놀류의 흡착엔탈피를 Table 13~16에 보였다. 이 때 pH가 $0K_a$ 이면 XAD-2 수지의 경우와 같이 페놀류의 흡착이 약 40% 감소하였다. 이것은 XAD-7 수지의 경우에도 페놀류의 흡착이 주로 분산작용력에 기인하는 분자흡착임을 의미한다. 또한 pK_a 이상의 pH에서의 흡착엔탈피를 보면 이 때의 흡착엔탈피 값이 E_{CD} 로부터 계산한 흡착에너지와의 차이가 크다(Table 18). 따라서 XAD-7 수지의 경우에도 분산작용력을 크게 받는다는 것을 알 수 있다. 페놀이온의 흡착엔탈피를 보면 흡착엔탈피의 크기순서가 파라>메타>오르토의 순으로 나타났다. 이 이유는 XAD-7 수지와 페놀이온 사이의 분산작용력이 파라치환체의 경우에 크게 작용하고 있음을 의미한다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비에 의하여 수행되었습니다. 재단에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. C. Kemball, *Adv. Catalysis*, **2**, 233 (1950).
2. D. J. C. Yates, *Adv. Catalysis*, **12**, 265 (1960).
3. J. H. de Bcer, *Adv. Catalysis*, **8**, 17 (1956).
4. J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **24**, 92 (1928).
5. J. E. Lennard-Jones, *Physica*, **4**, 941 (1937).
6. F. London, *Z. Phys.*, **63**, 941 (1930).
7. P. W. Atkins, "Physical Chemistry" 2nd ed., Oxford university press, Oxford, pp.782-784, 1983.
8. J. O. Hirschfelder, C.f. Curtiss and R. B. Bird, "Molecular theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons, New York, p.28, 1954.
9. Y. K. Kang and M. S. Jhon, *Theoret. Chim. Acta*, **31**, 41 (1982).
10. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
11. M. L. Huggins, G. Natta and H.J. Mark, *Polymer Sci.*, **56**, 153 (1962).
12. P. Corradini, "The Stereochemistry of Macromolecules", (A. D. Kettley, Ed.), Marcel Dekker, New York, Vol.3, 1963.
13. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916).
14. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848 (1917).
15. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
16. J. M. Thomas and W. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic press, London, p.83, 1967.
17. J. M. Thomas and W. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic press, London, p.33, 1967.
18. D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworth, London, 1962.
19. M. D. Grieser and D. J. Pitzryk, *Anal. Chem.*, **45**, 1348 (1973).
20. P. A. Rock, "Chemical Thermodynamics", Collier-Macmillan, London, p.432, 1969.
21. R. L. Gustafson, J. Albright, J. A. Heisler and O.T. Reid Jr., *Ind. Eng. Chem. Res. Develop.*, **7**, 107 (1968).
22. D. W. Brant, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, **1**, 369 (1972).
23. A. L. McClellan, "Table of Experimental Dipole Moments", N. H. Freeman and Company, New York, 1963.
24. D. W. van Krevelen and P. J. Hoftyer, "Properties of Polymers", Elsevier, New York, pp.211-242, 1976.
25. J. H. de Boer, "Dynamical Character of Adsorption, 2nd ed.", Oxford Univ. press, Oxford, pp.56-60, 1968.
26. J. Caillet and P. Claverie, *Biopolymers*, **13**, 601 (1974).
27. J. T. Sparague and N. L. Allinger, *J. Comput. Chem.*, **1**, 257 (1980).
28. A. Dean (editor), "Lange's Handbook of Chemistry, 12th ed.", McGraw-Hill, New York, Section 5, 1979.
29. R. W. Walters and R. G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 395 (1984).