

УДК 541(64+183.2):532.73

ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР 1–ПОЛИМЕР 2–РАСТВОРИТЕЛЬ–АДСОРБЕНТ

© 2005 г. Ю. С. Липатов, В. Н. Чорная, Т. Т. Тодосийчук, Г. Я. Менжерес

Институт химии высокомолекулярных соединений

Национальной академии наук Украины

02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 01.04.2004 г.

Принята в печать 01.12.2004 г.

Исследована адсорбция полибутилметакрилата и ПС на аэросиле из бинарных и тройных растворов в широком концентрационном интервале. Методом ИК-спектроскопии установлено изменение в положении полос, ответственных за колебания свободных и связанных гидроксильных групп на поверхности адсорбента. Согласно методу Киселева была рассчитана энергия адсорбционного взаимодействия Q между гидроксильными группами адсорбента и функциональными группами каждого из полимеров при адсорбции из бинарных растворов полимер–растворитель и из растворов смесей полимер 1–полимер 2–растворитель. Теплота адсорбции рассчитана как произведение Q_p (p – доля связанных сегментов). Определена теплота адсорбции для каждого полимерного компонента в разбавленных и концентрированных растворах при адсорбции из смесей полимеров. Установлено, что теплота адсорбции полимеров и их смесей из растворов зависит от величины адсорбции и доли связанных сегментов. Увеличение адсорбции в разбавленных растворах приводит к уменьшению доли связанных сегментов, которая определяет теплоту адсорбции. Существенное уменьшение энергетических параметров наблюдается в области кроссовера при изменении механизма адсорбции как для бинарных, так и для тройных полимерных систем. Величины теплоты адсорбции смешанных систем ниже по сравнению с таковыми для бинарных растворов.

ВВЕДЕНИЕ

Теплота адсорбции как составляющая свободной энергии адсорбции является одним из важнейших параметров, описывающих процессы адсорбции полимеров из растворов на твердой поверхности. Основной экспериментальный метод, позволяющий определить теплоту адсорбции, – это метод прямых калориметрических измерений [1–3]. Однако для смесей полимеров метод калориметрии не позволяет оценить вклад каждого полимерного компонента в интегральную теплоту адсорбции.

Раздельная оценка вклада каждого компонента в теплоту адсорбции может быть выполнена при экспериментальном определении изостерических теплот адсорбции по уравнению Клаузиуса–Клапейрона [4]. Такой подход для адсорбции полимерных смесей был дан в работе [5]. Однако изостерические теплоты адсорбции характеризуют только изменение энталпии адсорбата при

переходе из раствора на поверхность адсорбента, т.е. они не дают возможности оценить полную теплоту адсорбционного взаимодействия.

Проблема определения энергии адсорбционного взаимодействия может быть решена, если использовать метод, предложенный Киселевым [6, 7]. В его работах установлена связь между экспериментально измеренной калориметрическим методом теплотой адсорбции низкомолекулярных органических соединений на SiO_2 и смещением полос в ИК-спектре, обусловленным адсорбционным взаимодействием между функциональными группами органического соединения и гидроксильными группами на поверхности адсорбента. Предложенное Киселевым уравнение было модифицировано Dietz [8] для расчета энергии образования связей при адсорбции некоторых полимеров на кремнеземе

$$Q = 4.18[-1.6 + 0.41(\Delta v_{\text{OH}})^{0.5}], \quad (1)$$

где Q – энергия адсорбционного взаимодействия функциональных групп адсорбированного поли-

E-mail: todos@ukrpack.net (Тодосийчук Тамара Тимофеевна).

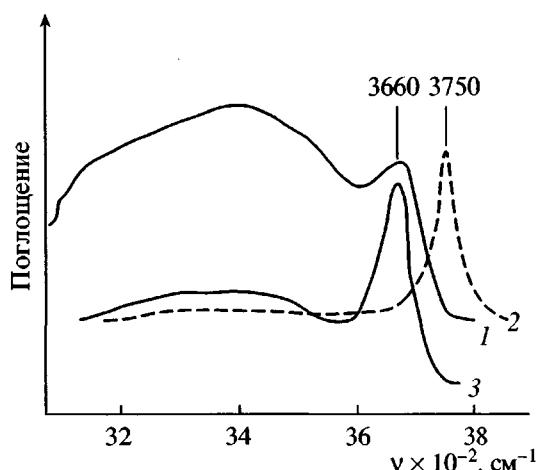


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров аэросила в области валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп. Образцы исследованы до (1) и после термообработки при регистрации в вакуумированной кювете (2), а также в среде четыреххлористого углерода (3).

мера со свободными группами OH на поверхности адсорбента, кДж/моль; $\Delta\nu_{\text{OH}}$ — смещение частоты связи OH в ИК-спектрах при переходе от свободных к связанным группам OH.

Рассчитанные в работе [8] значения Q при адсорбции сложных полиэфиров на кремнеземе соответствуют энергии водородных связей (21–26 кДж/моль) на 1 моль групп SiOH, взаимодействующих с функциональными группами полимерных сегментов.

В настоящей работе уравнение (1) было использовано для определения энергии адсорбции при взаимодействии полибутилметакрилата (ПБМА), ПС и их смесей с поверхностью аэросила. Была установлена взаимосвязь между величиной адсорбции, долей связанных сегментов и теплотой образования связей полимер–поверхность, возникающих при адсорбции из бинарных и тройных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбционные исследования выполняли в широком интервале концентраций растворов (0.05–4.00 г/100 мл), который охватывает как разбавленные ($c < c^*$ — изолированные макромолекулы), полуразбавленные ($c \approx c^*$ — область кроссвера и образование молекулярных агрегатов), так и концентрированные ($c > c^*$ — формирование

сетки зацеплений) растворы. Здесь c^* — концентрация перекрывания полимерных клубков ($c_{\text{ПС}}^* = 0.9 \text{ г}/100 \text{ мл}, c_{\text{ПБМА}}^* = 1.05 \text{ г}/100 \text{ мл}$). Описание метода определения этих значений приведено в работе [9]. Исследовали промышленные образцы ПБМА ($M_w = 2.7 \times 10^5, M_w/M_n = 1.9$) и ПС ($M_w = 2.2 \times 10^5, M_w/M_n = 1.95$).

Хорошо известно, что адсорбция полидисперсных полимеров существенно зависит от соотношения поверхность адсорбента–объем раствора. Для адсорбции полимерных смесей такая зависимость представлена в работе [9]. В настоящей работе это соотношение составляет 40 мг/мл.

Изучали адсорбцию из бинарных растворов каждого полимера и растворов их смесей при массовом соотношении 1:1 в CCl_4 на аэросиле с удельной поверхностью $30 \text{ м}^2/\text{г}$, рассчитанной с учетом агрегации его частиц в растворах [10]. Адсорбцию измеряли при 25°C . Концентрацию раствора и долю связанных сегментов определяли после установления в системе адсорбционного равновесия (3–4 ч). Специальные исследования показали, что за это время адсорбционное равновесие устанавливается для растворов всех концентраций [11]. Перед проведением измерений аэросил прокаливали при 800°C в течение 5 ч и затем вакуумировали при 300°C в течение 5 ч. Такая обработка позволяет получить поверхность адсорбента с высокой плотностью свободных гидроксильных групп, что было подтверждено приведенными ниже данными ИК-спектроскопии.

На рис. 1 представлены три спектра аэросила. Исходный аэросил до прокаливания (рис. 1, кривая 1) характеризуется широкой полосой в ИК-спектре в области 3200 – 3600 см^{-1} , которая включает поглощение адсорбированной воды на группах SiOH адсорбента и межмолекулярное взаимодействие между силенольными группами аэросила. ИК-спектр аэросила, обработанного в высоком вакууме, зарегистрированный в вакуумной кювете (рис. 1, кривая 2), содержит только квазисвободные группы SiOH при 3750 см^{-1} . При взаимодействии с растворителем эта полоса смещается к 3660 см^{-1} (рис. 1, кривая 3). Последующая термообработка и вакуумирование приводят к удалению физически связанной воды, о чем свидетельствует заметное уменьшение интенсивности характеристической полосы в области погло-

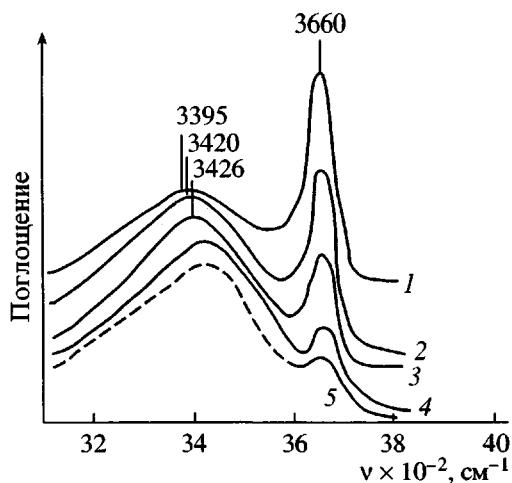


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров аэросила в области валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп после адсорбции ПБМА из растворов концентраций 0.05 (1), 0.9 (2), 1.5 (3), 2.5 (4) и 4.0 г/100 мл (5).

щения 3410 см^{-1} , а также уменьшение максимума деформационных колебаний воды при 1610 см^{-1} (рис. 1, кривая 3). Из ИК-спектров видно, что подготовленная таким образом поверхность адсорбента содержит главным образом адсорбционно-активные свободные группы SiOH . Такой же эффект наблюдали в работах [6, 7].

Концентрацию полимеров в растворах определяли методом ИК-спектроскопии [5]. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре "Nexus-477" (с Фурье преобразованием), а также на приборе "Specord IR-75". Чтобы подтвердить воспроизводимость результатов, полученных методом ИК-спектроскопии, для каждой концентрации проводили по два–три измерения. Погрешность измерений концентрации составляла не более 5%.

Долю связанных сегментов p оценивали по методу, предложенному Fontana и Thomas [12].

Энергию адсорбционного взаимодействия рассчитывали по уравнению (1) из данных ИК-спектроскопии по смещению полос валентных колебаний групп OH адсорбента, свободных и связанных с функциональными группами полимеров. ИК-спектры аэросила с адсорбированными полимерами изучали в области $2880\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, согласно методу, предложенному в работах [13, 14]. Ошибка определения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ не превышала $\pm 5\%$, погрешность измерений θ и Q также не более 5%.

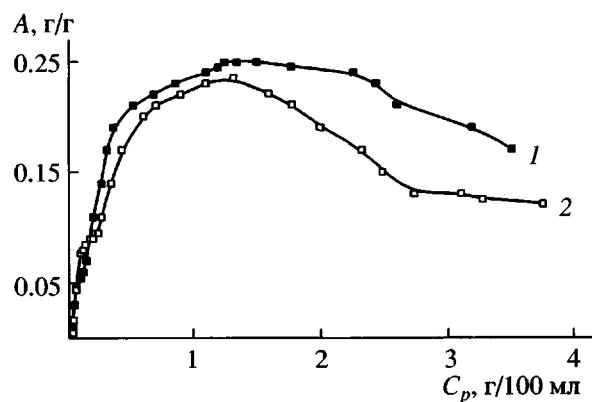


Рис. 3. Изотермы адсорбции ПБМА (1) и ПС (2) из бинарных растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция из бинарных растворов

На рис. 2 представлены фрагменты ИК-спектров аэросила с ПБМА, адсорбированным из бинарных растворов различных концентраций. Как видно, в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ в спектрах появляется широкая интенсивная полоса, которая относится к связанным группам SiOH как результат образования водородной связи между свободными гидроксильными группами адсорбента (как донора протонов) и карбонильными группами ПБМА (как акцептора), что подтверждается данными работ [6–8]. При переходе от разбавленных растворов (рис. 2, кривая 1) к полуразбавленным (кривые 2, 3) наблюдается существенное уменьшение интенсивности полосы свободных групп SiOH . Такое перераспределение интенсивности свободных групп SiOH связано с резким увеличением адсорбции (рис. 3, кривая 1) и возрастанием степени покрытия поверхности [13–15].

В области концентрированных растворов интенсивность полосы свободных групп SiOH при 3600 см^{-1} изменяется незначительно по сравнению с полуразбавленными (рис. 2, кривые 4, 5). Это свидетельствует о полном покрытии поверхности адсорбента.

Приведенные данные согласуются с изотермами адсорбции, представленными на рис. 3. Важно отметить, что общее увеличение адсорбции и уменьшение числа свободных групп OH согласуется с уменьшением доли связанных сегментов, определенной по ИК-спектрам (рис. 4). Это показывает, что с ростом степени покрытия поверхности происходит перестройка структуры адсорбци-

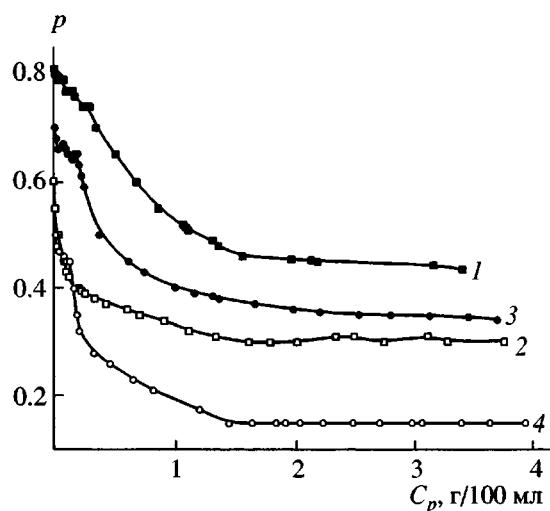


Рис. 4. Зависимость доли связанных сегментов ПБМА (1) и ПС (2) из бинарных растворов, а также ПБМА (3) и ПС (4) из тройных растворов.

онного слоя. В данном случае каждая макромолекула изменяет свою конформацию и связывается с поверхностью меньшим числом своих сегментов. В то же время с повышением концентрации раствора до c^* наблюдается перестройка структуры раствора и образование макромолекулярных кластеров, которые, как было показано, обладают большей способностью адсорбироваться в соответствии с кластерным механизмом адсорбции [11]. Все эти эффекты приводят к увеличению адсорбции (область плато) с ростом концентрации раствора и уменьшению степени связывания сегментов с поверхностью.

На рис. 5 представлены фрагменты ИК-спектров аэросила с адсорбированным ПС (адсорбция из бинарных растворов различных концентраций). В отличие от ПБМА полоса связанных групп SiOH менее интенсивна и расположена в области 3560–3566 см⁻¹. Перераспределение интенсивности полосы от свободных групп SiOH к связанным при различных концентрациях ПС такое же, как и для ПБМА, что соответствует характеру полученных изотерм адсорбции (рис. 3, кривая 2).

Из представленных ИК-спектров (рис. 2 и 5) хорошо видно, что полоса связанных групп SiOH при адсорбции ПБМА смешена по сравнению с полосой свободных групп на 300–350 см⁻¹, в то время как для ПС смещение составляет

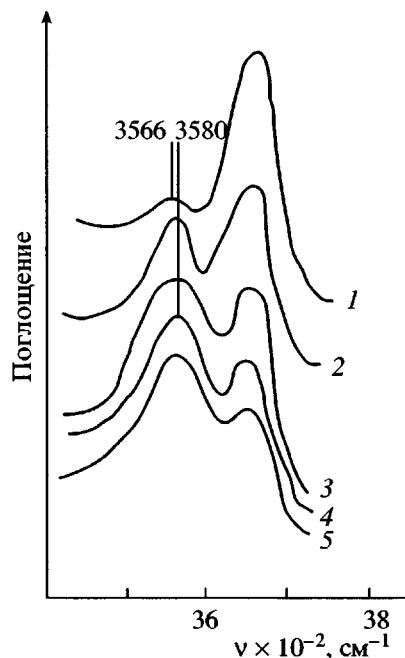


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров аэросила в области валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп после адсорбции ПС из растворов концентраций 0.05 (1), 0.9 (2), 1.5 (3), 2.5 (4) и 4.0 г/100 мл (5).

180–185 см⁻¹. Используя эти экспериментальные данные, обобщенные в таблице, по уравнению (1) рассчитали энергию адсорбционного взаимодействия. Анализ данных показывает, что энергия образования связей между свободными группами SiOH и карбонильными группами ПБМА составляет 24–25 кДж/моль, что соответствует энергии водородной связи [1, 7]. Адсорбционное взаимодействие между группами OH адсорбента и фенильным кольцом ПС характеризуется более низкой энергией, 15–16 кДж/моль; это отвечает дисперсионным связям, возникающим при взаимодействии π - e ароматического кольца ПС со свободными группами OH на поверхности SiO₂ [16]. Соответственно энергия адсорбционного взаимодействия для ПБМА значительно выше, чем для ПС (таблица).

Из таблицы видно, что энергия адсорбционного взаимодействия не постоянна, а несколько изменяется с увеличением концентрации раствора. Следовательно, энергия взаимодействия зависит от конформации адсорбированных молекул и механизма адсорбции.

При расчете реальной теплоты адсорбции следует иметь в виду, что по сравнению с адсорбией

Энергия адсорбционного взаимодействия и теплота адсорбции ПБМА и ПС на аэросиле в растворах разной концентрации

Концентрация полимеров c , г/100 мл		Энергия адсорбционного взаимодействия полимерного сегмента Q , кДж/моль				Теплота адсорбции $Q_{\text{адс}} = Qp$, кДж/моль			
ПБМА + + CCl_4 ПС + CCl_4	ПБМА + + ПС + + CCl_4	ПБМА + + CCl_4	ПС + CCl_4	ПБМА*	ПС*	ПБМА + + CCl_4	ПС + CCl_4	ПБМА*	ПС*
0.05	0.05 + 0.05	25.6	16.8	25.0	16.5	21.8	10.1	17.5	8.3
0.4	0.4 + 0.4	24.9	16.5	24.3	16.2	18.7	8.3	15.8	6.5
1.2	1.2 + 1.2	24.8	16.4	24.1	16.0	16.1	7.4	13.5	4.8
2.0	2.0 + 2.0	24.4	15.7	23.9	—	14.6	6.3	12.0	—
3.0	3.0 + 3.0	24.4	15.7	23.5	—	12.2	5.5	9.4	—
4.0	4.0 + 4.0	24.1	15.7	23.5	—	10.8	4.7	8.2	—

* Тройные растворы в CCl_4 .

низкомолекулярных веществ при адсорбции молекулы полимера только некоторая часть функциональных групп p реально взаимодействует с активными центрами поверхности. Реальная теплота адсорбции из раствора полимера данной концентрации может быть представлена как

$$Q_{\text{адс}} = Qp \text{ (кДж/моль)} \quad (2)$$

Приведенные на рис. 4 данные показывают, что с повышением концентрации раствора, несмотря на рост адсорбции, доля связанных сегментов p уменьшается. Рассчитанные значения $Q_{\text{адс}}$ (таблица), хорошо согласуются с результатами адсорбционных измерений. Эти данные показывают, что общая теплота адсорбции существенно зависит от концентрации раствора c , что определяет его самоорганизацию и соответственно долю связанных сегментов. Зависимость $Q_{\text{адс}}$ от c согласуется с современными теориями адсорбции полимеров из разбавленных и полуразбавленных растворов [9]. Адсорбция из разбавленных растворов характеризуется максимальными значениями адсорбции, доли связанных сегментов и теплоты адсорбции, что связано с плоским расположением адсорбированных цепей на поверхности, когда реализуется наибольшее число контактов макромолекул. Увеличение концентрации раствора приводит к образованию макромолекулярных кластеров и изменению конформации адсорбированных макромолекул. Поэтому в области полуразбавленных растворов, когда адсорбируются макромолекулярные кластеры [11], образующие незначительное число контактов с адсорбентом, наблюдается заметное

уменьшение как доли связанных сегментов, так и теплоты адсорбции. Дальнейшее повышение концентрации до области концентрированных растворов приводит к тому, что в растворах образуется флуктуационная сетка зацеплений, затрудняющая адсорбционные процессы. Вследствие этого в концентрированных растворах доля связанных сегментов, энергия адсорбционного взаимодействия и теплота адсорбции минимальны.

Адсорбция из тройных растворов

Как было сказано выше, метод калориметрии не может быть использован для определения теплоты адсорбции отдельных компонентов в смесях полимеров, так как позволяет определить только суммарный тепловой эффект. В этом смысле определение теплоты адсорбции по данным ИК-спектроскопии является уникальной возможностью решить эту проблему. Для смешанных полимерных систем из ИК-спектров с использованием уравнения (1) может быть найдена теплота адсорбционного взаимодействия для каждого полимера в смеси.

На рис. 6 представлены изотермы адсорбции ПБМА и ПС из растворов их смесей. Для тройных систем полимер 1–полимер 2–растворитель наблюдаются меньшие величины адсорбции и доли связанных сегментов (рис. 4, кривые 3 и 4) по сравнению с таковыми для бинарных растворов. Можно предположить, что в присутствии второго полимера возникает объемное стерическое экранирование активных центров на поверхности адсорбента, что и приводит к уменьшению адсорб-

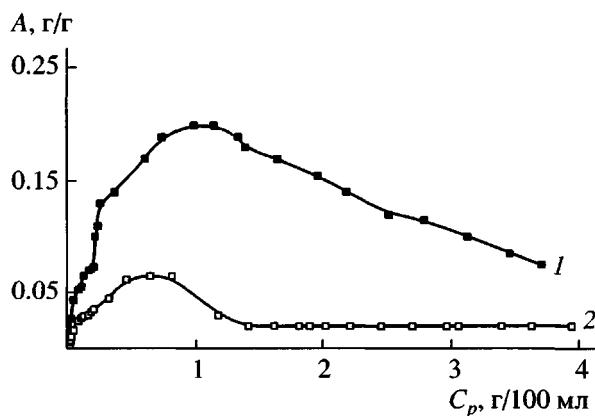


Рис. 6. Изотермы адсорбции ПБМА (1) и ПС (2) из растворов их смесей.

ции, энергии адсорбционного взаимодействия и теплоты адсорбции по сравнению с бинарной системой полимер–растворитель. ПБМА адсорбируется из смеси предпочтительнее по сравнению с ПС (рис. 6).

В таблице представлена зависимость энергии и теплоты адсорбции ПБМА и ПС от концентрации для бинарных и тройных растворов полимеров. Как видно, энергия Q и теплота адсорбции $Q_{\text{адс}}$ для ПБМА в смеси значительно выше, чем для ПС; при этом указанные величины несущественно отличаются от таковых для бинарных растворов. С повышением концентрации раствора величина Q уменьшается незначительно, $Q_{\text{адс}}$ снижается гораздо больше как для ПБМА, так и для ПС, что находится в хорошем соответствии с характером полученных изотерм и долей связанных сегментов.

Анализ ИК-спектров (рис. 7, кривые 1 и 2) показывает четкое разделение полос, которые характеризуют взаимодействие каждого полимера с адсорбентом. При адсорбции из разбавленных растворов адсорбируются оба полимера при предпочтительной адсорбции ПБМА. В этом случае ИК-спектр состоит из трех полос: полоса свободных групп OH при 3660 см^{-1} , полосы связанных групп OH при 3750 см^{-1} (взаимодействие ПС) и при 3406 см^{-1} (взаимодействие ПБМА).

Переход от разбавленных к полуразбавленным растворам приводит к такому же перераспределению интенсивности полосы свободных групп SiOH к связанным, как и в случае бинарных растворов: в области $c < c^*$ наблюдается увеличе-

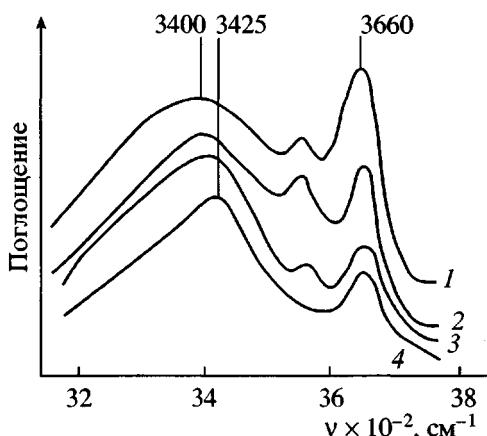


Рис. 7. Фрагменты ИК-спектров аэросила в области валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп после адсорбции из смеси ПБМА и ПС из растворов концентраций 0.05 (1), 0.9 (2), 1.5 (3) и 4.0 г/100 мл (4).

ние адсорбции при максимальных значениях энергии и теплоты адсорбции обоих полимерных компонентов. Область плато на изотермах адсорбции при $c \geq c^*$ характеризуется уменьшением энергии и теплоты адсорбции для ПБМА и для ПС (таблица). В области концентрированных растворов адсорбция ПС из тройных растворов незначительна (рис. 6, кривая 2), поэтому полоса адсорбционно-связанных групп SiOH при 3570 см^{-1} слабо разрешена и наблюдается на высокочастотном крыле интенсивной полосы связанных групп SiOH, которые характеризуют адсорбцию ПБМА (рис. 7, кривая 4). Это не позволяет рассчитать энергию взаимодействия ПС при высоких концентрациях растворов.

Изменение энергии взаимодействия (таблица) и доли связанных сегментов p (рис. 4) в смешанных полимерных системах такое же, как и при адсорбции из бинарных систем, но все значения ниже. Эти эффекты можно объяснить различным механизмом адсорбции для бинарных и тройных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые при адсорбции из смесей полимеров была определена энергия адсорбционного взаимодействия и теплота адсорбции для каждого полимера в зависимости от концентрации раствора. Величина адсорбции, доля связанных сегментов, энергия адсорбционного взаимодействия и теплота адсорбции характери-

зуются различными значениями в зависимости от концентрации раствора, при этом указанные величины для смешанных полимерных систем значительно ниже, чем для бинарных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Killmann E., Esienlaier I., Korn M. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. V. 61. P. 389.
2. Killmann E., Melchior W. // Progr. Colloid and Polym. Sci. 1990. V. 83. P. 84.
3. Тагер А.А., Юшкова С.М., Пыжьянова О.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 488.
4. Koral I., Ulman R., Eirich F.J. // Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 541.
5. Lipatov Yu., Todosijchuk T., Chornaya V., Menzheres G. // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 254. P. 36.
6. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972.
7. Curtoys G., Davidov V., Kiselev A., Kiselev S., Kuznetsov V. // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 48. P. 58.
8. Dietz E. // Makromol. Chem. 1976. B. 177. № 7. S. 2113.
9. Lipatov Yu.S. Adsorption of Polymers Systems. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. New York: Marcel Dekker, 2002. V. 1. P. 558.
10. Lipatov Yu.S., Todosijchuk T.T., Chornaya V.N. // Composite Interfaces. 1994. V. 2. P. 53.
11. Lipatov Yu., Todosijchuk T., Chornaya V. // Polymer Interface and Emulsions / Ed. by Kunio Esumi. New York; Basel: Marcel Dekker, 1999. P. 429.
12. Fontana B.J., Thomas J.R. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 3. P. 480.
13. Kawaguchi M., Maeda K., Kato T., Takahashi A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 9. P. 1666.
14. Kawaguchi M., Sakai A., Takahashi A. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 12. P. 2952.
15. Cohen Stuart M.A., Cosgrove T., Vincent B. // Adv. Colloid Interface Sci. 1986. V. 24. P. 143.
16. Joppien G.R. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 6. S. 1931.
17. Lipatov Yu.S. Colloid Chemistry of Polymers / Amsterdam: Elsevier, 1988.

Energy of Adsorption Interaction in a Polymer 1–Polymer 2–Solvent–Adsorbent System

Yu. S. Lipatov, V. N. Chornaya, T. T. Todosijchuk, and G. Ya. Menzheres

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskae sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

Abstract—The adsorption of poly(butyl methacrylate) and polystyrene on Aerosil from binary and ternary solutions in a wide concentration range was studied. IR spectroscopy measurements demonstrated a shift in positions of bands responsible for vibrations of free and bound hydroxyl groups on the adsorbent surface. According to the Kiselev method, the energy of adsorption interaction Q between hydroxyl groups of the adsorbent and functional groups of each polymer for absorption from polymer–solvent binary solutions and polymer 1–polymer 2–solvent mixture solutions was calculated. The heat of adsorption was estimated as the Qp product (p is the fraction of bound fragments). For each polymer component, the heat of adsorption from polymer mixtures in dilute and concentrated solutions was estimated. It was established that the heat of adsorption for polymers and their mixtures from solutions depends on the magnitude of adsorption and the fraction of bound segments. As adsorption in dilute solutions was enhanced, the fraction of bound segments that controls the heat of adsorption diminished. The energy parameters significantly decreased in the crossover region, where the mechanism of adsorption for both binary and ternary polymer systems changed. The heats of adsorption for mixed systems were found to be lower than those for binary solutions.