

УДК 541.64:536.7:547.39

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С СОПОЛИМЕРАМИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И БУТИЛМЕТАКРИЛАТА**

*Тагер А. А., Блинов В. С., Бессонов Ю. С.,
Хохлов В. Ю., Емельянов Д. Н., Мячев В. А.*

Методами последовательной интервальной сорбции и микрокалориметрии определены средние энергии Гиббса Δg_x , энталпии Δh_x смешения ПММА со статистическими сополимерами метилметакрилата и бутилметакрилата разного состава. Рассчитаны энтропии смешения. Показано, что ПММА несовместим с сополимерами, содержащими 50 и 75 вес.% бутилметакрилата. Совместимость ПММА с сополимерами с меньшим количеством бутилметакрилата (10 и 25%) наблюдается только в определенных соотношениях компонентов. Обнаружено, что образование совместимых смесей сопровождается положительными значениями энтропии смешения, энталпии смешения, причем $T\Delta s_x > \Delta h_x$. Переход от совместимости к несовместимости, при котором Δg_x меняет знак в результате баланса энталпийного и энтропийного членов, носит критический характер.

С конца 40-х годов после работы Добри и Бойер-Кавеноки [1] в литературе прочно укоренилось представление о том, что несовместимость полимеров — правило, а совместимость — исключение. Однако в настоящее время известно уже свыше 100 термодинамически совместимых систем полимер — полимер [2].

Один из путей улучшения (усилении) совместимости полимеров состоит в смешении полимеров с сополимерами. Однако, как следует из лит. данных [3—5], совместимость указанных компонентов зависит от состава сополимера. При этом существует некоторый состав сополимера, начиная с которого он перестает совмещаться с гомополимером. Мак-Найт с сотр. [6] показали, что в смесях полифениленоксида со статистическими сополимерами стирола и *n*-хлорстирола переход от совместимости к несовместимости происходит при изменении состава сополимера всего на 1%, т. е., по мнению авторов, носит критический характер. Аналогично этому сополимеры, состоящие из одних и тех же мономеров, становятся несовместимыми, если разница в их составе превышает некоторую критическую величину [7—10].

Возникает естественный вопрос: почему очень малые изменения в составе сополимера или смеси вызывают изменение совместимости полимеров? Ответ на этот вопрос может дать термодинамическое исследование таких систем, что и предопределило задачу данной работы. С этой целью определяли энергии смешения Гиббса, энталпии и энтропии смешения ПММА со статистическими сополимерами метилметакрилата (ММА) и бутилметакрилата (БМА) разного состава. Энергию смешения Гиббса полимеров рассчитывали по методу, предложенному Тагер с сотр. [11, 12], на основании изучения равновесной сорбции паров общего растворителя на индивидуальных компонентах и их смесях. Дополнительную информацию о структуре исследованных систем получали из данных по кинетике сорбции.

Исследовали суспензионный ПММА и сополимеры (ММА — БМА), полученные блочной полимеризацией смесей соответствующих мономеров при 333 К в течение

24 ч. Состав сополимеров задавали соотношением мономеров при синтезе и выражали в весовых процентах каждого мономера.

ММ полимеров определяли вискозиметрически при 298 К: ПММА – в ацетоне, а сополимеров – в хлороформе. Значения констант в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для каждого сополимера рассчитывали по аддитивной схеме из соответствующих констант ПММА и полибутилметакрилата (ПБМА) [13]. Плотности полимеров находили из пикнометрических измерений. Температуры стеклования полимеров определяли термомеханическим методом с автоматической записью кривой деформации – температура при скорости 2–4 град/мин. Показатели преломления полимеров измеряли на рефрактометре ИРФ-22; промежуточной жидкостью служил монобромнафталин.

Образцы для опытов готовили в виде пленок толщиной 20–100 мкм путем медленного испарения растворителя из 5%-ных растворов полимеров или их смесей в хлороформе с последующей сушкой в вакууме при 298–333 К.

Смеси ПММА – сополимер имели следующие составы: 0,875 : 0,125; 0,750 : 0,250; 0,625 : 0,375; 0,500 : 0,500; 0,375 : 0,625; 0,250 : 0,750; 0,125 : 0,875; вес. ч.

Сорбцию паров общего растворителя – хлороформа на полимерах и их смесях изучали с помощью установок с кварцевыми пружинными весами чувствительностью $(0,2\text{--}0,5)\cdot10^3$ м/кг при 298 К интервальным методом [14]. В каждом диапазоне давлений пара изучали кинетику сорбции и равновесные значения количества сорбированного вещества наносили на изотермы сорбции.

Теплоты растворения полимеров в хлороформе измеряли на микрокалориметре типа Тиана – Кальве.

Характеристики полимеров

Полимер	$M \cdot 10^{-3}$	T_c, K	$d^{25} \cdot 10^{-3},$ кг/м ³	n_D^{25}
ПММА	100	371	1,18	1,493
90 ММА + 10 БМА (СПЛ-10)	68	339	1,17	1,496
75 ММА + 25 БМА (СПЛ-25)	87	325	1,15	1,496
50 ММА + 50 БМА (СПЛ-50)	110	323	1,12	1,490
25 ММА + 75 БМА (СПЛ-75)	95	313	1,09	1,490

В таблице приведены характеристики ПММА и сополимеров. Видно, что у использованных полимеров близкие значения ММ $((90\text{--}110)\cdot10^3)$, исключение составлял СПЛ-10, ММ которого была несколько меньше.

Температура стеклования полимеров закономерно уменьшается по мере увеличения содержания в них БМА аналогично тому, что наблюдается при замене метильных радикалов на бутильные в полиалкилметакрилатах [15].

Плотность полимеров также уменьшается при переходе от ПММА к сополимерам с возрастающим количеством БМА – вследствие уменьшения плотности упаковки макромолекул. Действительно, из сравнения коэффициентов упаковки K ПММА и сополимеров (ММА–БМА), рассчитанных по методике работы [16], видно, что рост числа бутильных радикалов в молекуле приводит к более рыхлой упаковке последних.

Полимер	ПММА	СПЛ-10	СПЛ-25	СПЛ-50	СПЛ-75
K	0,690	0,689	0,686	0,681	0,675

Смеси ПММА с СПЛ-10 и СПЛ-25 были прозрачными, а с СПЛ-50 и СПЛ-75 мутными. Мутность смесей указывает на безусловную несовместимость ПММА с СПЛ-50 и СПЛ-75, однако прозрачность пленок однозначно не свидетельствует о совместности ПММА с первыми двумя сополимерами, поскольку значения их показателей преломления (таблица) отличаются менее чем на 0,01 [17].

Сорбция паров хлороформа ПММА, сополимерами и их смесями. На рис. 1 приведены изотермы сорбции паров хлороформа на образцах ПММА, СПЛ-10 и их смесей. Аналогичный вид у изотерм сорбции других сополимеров и их смесей. Из рисунка видно, что все изотермы имеют вид кривых, вогнутых по отношению к оси ординат, причем при малых относительных давлениях пара p/p_0 сорбция практически не наблюдается, так как количество поглощенного хлороформа лежит за пределами чувствительности метода. Такой вид изотерм характерен для плотно упакованных

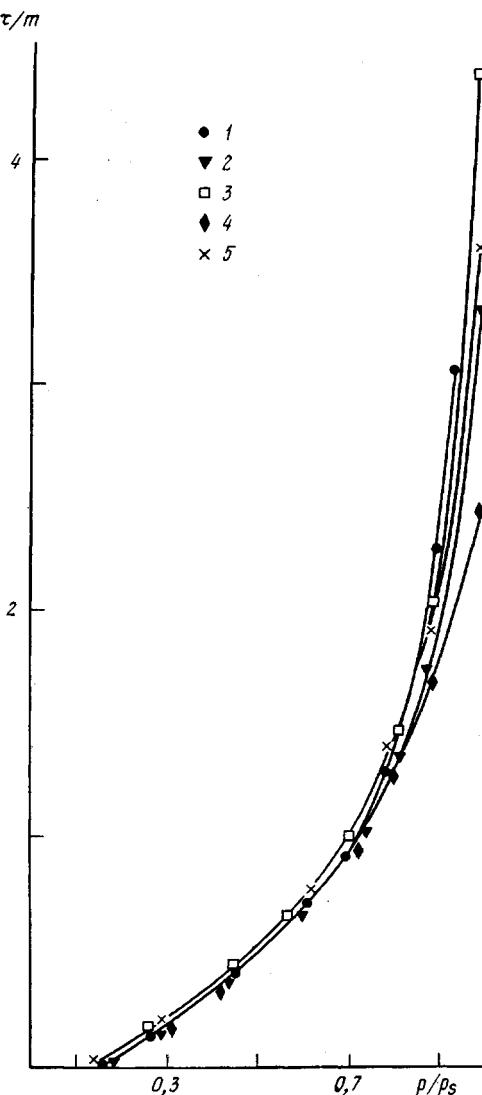


Рис. 1. Изотермы сорбции паров хлороформа для ПММА (1), СПЛ-10 (5) и их смесей состава 0,750–0,250 (2), 0,500–0,500 (3) и 0,250–0,750 (4)

полимеров, находящихся при температуре опыта в стеклообразном состоянии [15]. Изотермы пересекаются: до значений $p/p_s \approx 0,7$ ниже всех проходит кривая для ПММА, несколько выше для СПЛ-10. При значениях $p/p_s > 0,8$ наблюдается обратная картина: больше всех сорбирует ПММА. Изотермы смесей в начальной области значений p/p_s совпадают с изотермами ПММА или СПЛ-10, а затем располагаются либо ниже кривых для индивидуальных полимеров (составы 0,750–0,250 и 0,250–0,750), либо в промежутке между ними (состав 0,500–0,500).

Такой сложный характер расположения изотерм связан с тем, что сорбция зависит от различных факторов. В области низких значений p/p_s , когда полимеры находятся в стеклообразном состоянии, сорбционная способность в значительной степени определяется структурой образца, плотностью упаковки его макромолекул [15]. Здесь различия невелики, поскольку плотность упаковки ПММА и СПЛ-10 (а, очевидно, и смесей) практически не отличается. При высоких значениях p/p_s основную роль играет термодинамическое сродство растворителя к полимерам или смеси. Хлороформ — хороший растворитель ПММА вследствие его способности образовывать водородные связи с карбонильными группами полимера.

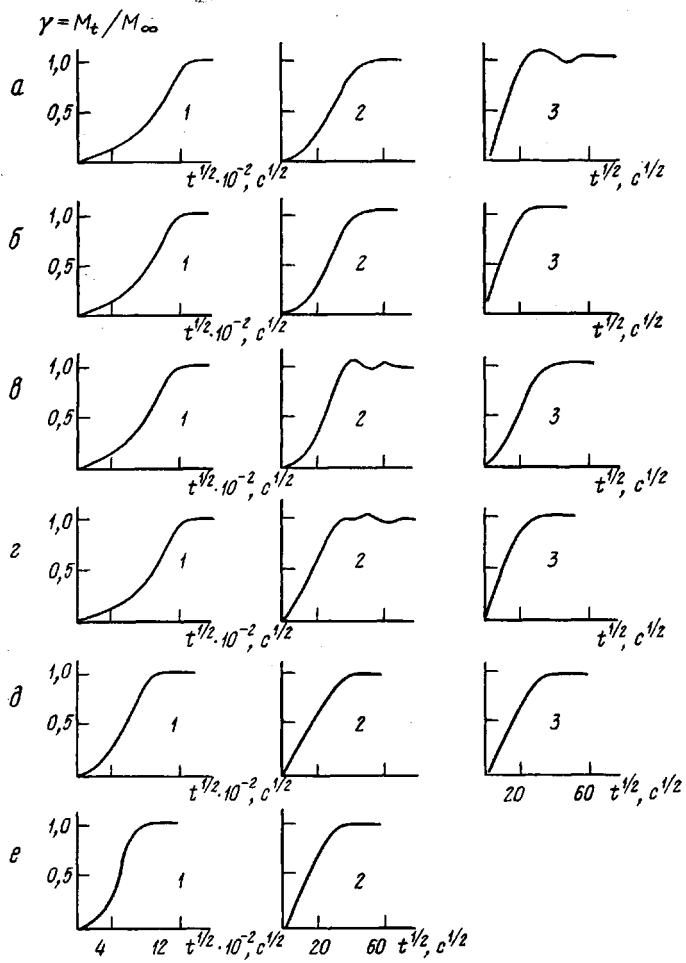


Рис. 2. Кинетические кривые интервальной сорбции паров хлороформа образцами ПММА (а), СПЛ-40 (е) и их смесей: 0,750–0,250 (б), 0,625–0,375 (в), 0,500–0,500 (г), 0,250–0,750 (д). $p/p_s = 0,18–0,31$ (1), 0,31–0,47 (2) и 0,47–0,64 (3)

Большие по размеру бутильные радикалы, очевидно, экранируют группы $C=O$, что приводит к ослаблению взаимодействия сополимера с хлороформом и уменьшению количества сорбированного вещества. Положение изотерм сорбции смесей полимеров зависит от взаимодействия полимерных компонентов друг с другом: чем сильнее взаимодействуют сами полимеры, тем хуже их взаимодействие с растворителем и тем меньше сорбционная способность смеси.

Кинетика сорбции. Результаты кинетических измерений представлены в виде графиков зависимости $\frac{M_t}{M_\infty} \equiv \gamma = f(t^{1/2})$, где M_t – количество сорбированного хлороформа за время t ; M_∞ – его равновесное количество. Из рис. 2 видно, что нормальные кривые кинетики сорбции наблюдаются только для некоторых систем и при достаточно высоком давлении пара p/p_s (кривые 2, д и е, 3, б, г и д). В большинстве случаев кинетические зависимости характеризуются отклонениями от фиксированного характера диффузии, что выражается в S-образности кривых и появлении на них одного или нескольких экстремумов (кривые 3, а, 2, в и 2, г).

Согласно современным представлениям [18], S-образные кривые кинетики сорбции обусловлены тем, что процесс поглощения растворителя протекает при температуре ниже T_c системы, когда скорость конформационных превращений макромолекул меньше скорости конкурирующей диффузии. Появление одного или нескольких экстремумов на кинетиче-

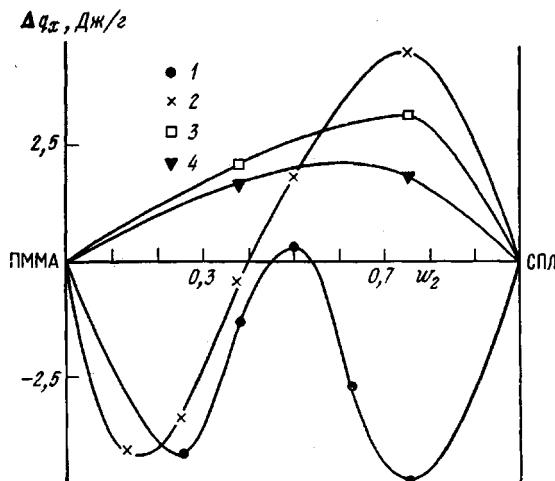


Рис. 3. Зависимость средней энергии смешения Гиббса от состава системы для смесей ПММА с сополимерами СПЛ-10 (1), СПЛ-25 (2), СПЛ-50 (3) и СПЛ-75 (4)

ских кривых связывают [19–21] с неравновесностью структуры полимерной матрицы и переходом ее под влиянием сорбата в более устойчивое термодинамическое состояние. Такой переход наблюдается для ПММА и смесей ПММА – СПЛ-10 состава 0,625–0,375 и 0,500–0,500. Максимум на кривой кинетики сорбции пленкой ПММА ранее был обнаружен в работе Френкеля с сотр. [22].

Энергия смешения Гиббса ПММА с сополимерами (ММА – БМА). На основании изотерм сорбции по методике работы [23] были рассчитаны средние энергии смешения Гиббса полимеров или смесей с хлороформом Δg^m . Вычисление этих величин было выполнено по специально составленной программе на ЭВМ. По концентрационным зависимостям Δg^m графически находили значения энергий смешения Гиббса 1 г ПММА (ΔG_I), сополимера (ΔG_{II}) и их смесей (ΔG_{III}) с хлороформом. Эти данные подставляли в уравнение для расчета средней энергии смешения Гиббса полимеров

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (w_1 \Delta G_I + w_2 \Delta G_{II}), \quad (1)$$

где w_1 и w_2 – весовые доли полимеров в смеси.

Абсолютная погрешность определения величин Δg_x составляла 1,2 Дж/г [24].

Концентрационные зависимости средней энергии смешения Гиббса для композиций ПММА с сополимерами (ММА – БМА) разного состава показаны на рис. 3. Видно, что вид кривых Δg_x сильно отличается в зависимости от природы смешиваемых компонентов.

Системы ПММА – СПЛ-50 и ПММА – СПЛ-75 характеризуются положительными значениями Δg_x во всей области составов, т. е. эти компоненты не могут взаимно растворяться самопроизвольно, вследствие чего их смеси мутные. Это согласуется с данными Моравеца с сотр. [25], показавшими, что смеси ПММА с сополимерами (ММА – БМА) состава 1 : 1 несовместимы, если содержание БМА в сополимере превышает 40 мол. %.

Для системы ПММА – СПЛ-25 значения Δg_x в зависимости от состава имеют разные знаки. Смеси, содержащие менее 40 вес. % сополимера, характеризуются значениями $\Delta g_x < 0$ и $\frac{\partial^2 g}{\partial w_2^2} > 0$, т. е. в этой области составов компоненты совместимы и система термодинамически устойчива. При дальнейшем добавлении сополимера Δg_x становится положительной величиной и $\frac{\partial^2 g}{\partial w_2^2} < 0$, т. е. система является термодинамически неустойчивой.

Иначе ведет себя смесь ПММА с СПЛ-10. Для нее кривая $\Delta g_x(w_2)$ практически во всем интервале составов лежит в отрицательной области.

Для двух крайних участков $\frac{\partial^2 g}{\partial w_2^2} > 0$, т. е. смеси этих составов термодинамически устойчивы. Средний участок характеризуется отрицательным значением $\partial^2 g / \partial w_2^2$. Такие системы неустойчивы и должны расслоиться [26]. Однако, как это часто наблюдается для полимерных смесей [15, 27], из-за очень высокой макровязкости макрорасслаивание не происходит: в таких случаях система находится в метастабильном состоянии [26]. Это состояние характеризуется экстремальными кривыми кинетики сорбции.

Энталпия и энтропия смешения ПММА с сополимерами (ММА — БМА). Для нахождения энталпий смешения полимеров экспериментально определяли теплоты растворения (энталпии смешения) в хлороформе ПММА, сополимеров и их смесей. ПММА и все сополимеры растворялись с большим выделением тепла ~ 70 – 80 Дж/г, что является следствием образования водородной связи между молекулами растворителя и полимера.

На основании полученных данных по закону Гесса рассчитывали средние энталпии смешения ПММА с сополимерами [28]

$$\Delta h_x = (w_1 \Delta H_1 + w_2 \Delta H_2) - \Delta H_{III}, \quad (2)$$

где ΔH_1 , ΔH_2 и ΔH_{III} – энталпии смешения ПММА, сополимера и их смеси соответственно в расчете на 1 г полимерного компонента.

Среднюю энтропию смешения Δs_x вычисляли из соотношения

$$\Delta g_x = \Delta h_x - T \Delta s_x \quad (3)$$

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость всех параметров смешения. Из рисунка отчетливо видно, что знак Δg_x изменяется при строго определенном составе смеси. Это зависит от соотношения величин Δh_x и $T \Delta s_x$. Если оно таково, что $\Delta g_x < 0$, полимеры совмещаются, а если $\Delta g_x > 0$, то не совмещаются.

Обращает на себя внимание антибатный характер кривых Δh_x , $T \Delta s_x$ и кривых концентрационной зависимости Δg_x . Для ранее изученных систем [29] наблюдали одинаковые знаки этих параметров, а именно для совместимых систем $\Delta g_x < 0$, $\Delta h_x < 0$ и $\Delta s_x < 0$, для несовместимых – $\Delta g_x > 0$, $\Delta h_x > 0$ и $\Delta s_x > 0$. Из рис. 4 следует, что совместимые смеси ПММА с СПЛ-10 и СПЛ-25 характеризуются $\Delta h_x > 0$, $\Delta s_x > 0$, а $\Delta g_x < 0$; в области составов, обогащенных СПЛ-25, наоборот, $\Delta h_x < 0$, $\Delta s_x < 0$, а $\Delta g_x > 0$.

Следует отметить, что во всех исследованиях, посвященных термодинамике смесей полимеров, речь идет не об идеальной энтропии смешения и не о комбинаториальной энтропии смешения, которая рассчитывается по уравнению теории Флори – Хаггинса и практически равна нулю, как было показано Джи [30]. Речь идет о некомбинаториальной энтропии смешения, обусловленной изменением структуры, которое в свою очередь вызвано изменением энергии системы [15]. Это отвечает переносу энтропии через границу системы, что характерно для всех необратимых процессов, с которыми мы реально имеем дело [31].

При смешении двух компонентов, в частности двух полимеров, всегда происходят два процесса: разрушение структуры каждого из них, сопровождающееся поглощением тепла и возрастанием энтропии, и самопроизвольное образование новых совместных структур, сопровождающееся выделением тепла и уменьшением энтропии. Суммарное значение величин Δh_x и Δs_x зависит от того, какой из этих процессов превалирует. Если макромолекулы смешиваемых полимерных компонентов обладают функциональными группами, взаимодействующими друг с другом, и их конформации обеспечивают образование совместных структур, то справедливы критерии, сформулированные Тагер [29] и Паттерсоном с сотр. [32]

$$\Delta h_x < 0, \quad \Delta s_x < 0, \quad |\Delta h_x| > |T \Delta s_x|$$

и тогда $\Delta g_x < 0$.

Отрицательные значения Δg_x возможны и тогда, когда $\Delta h_x > 0$, $\Delta s_x > 0$ и $T \Delta s_x > \Delta h_x$. Именно этот случай наблюдается для смесей ПММА с СПЛ-10 и СПЛ-25; для системы ПММА – СПЛ-25 в области составов, обогащенных сополимером, $\Delta g_x > 0$ при отрицательных значениях Δh_x и Δs_x .

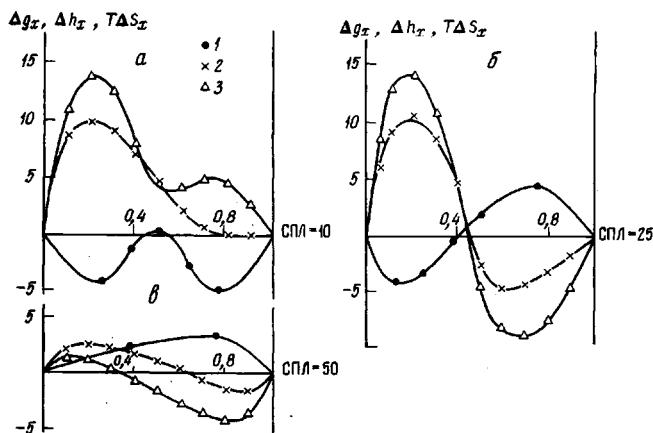


Рис. 4. Изменение термодинамических функций Δg_x (1), Δh_x (2) и $T\Delta S_x$ (3) в зависимости от состава полимерной смеси для смесей ПММА с со-полимерами СПЛ-10 (а), СПЛ-25 (б) и СПЛ-50 (в)

Отрицательные значения Δh_x и ΔS_x в данном случае обусловлены усиленным вследствие несовместимости взаимодействием однородных компонентов друг с другом и их упорядочением. Такие изменения термодинамических параметров наблюдаются, например, при образовании гидрофобных связей, когда $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, а $\Delta G > 0$ [33].

Таким образом, из данной работы следуют два важных вывода.

1. Полимеры могут совмещаться или истинно растворяться при соблюдении двух условий: когда имеются сильно взаимодействующие (разные у каждого полимера) группы и возможность образования совместных структур

$$\Delta h_x < 0, \quad \Delta S_x < 0, \quad |\Delta h_x| > |T\Delta S_x|, \quad \Delta g_x < 0;$$

когда в смешиваемых полимерах имеются одни и те же функциональные группы, но один из них способен внедряться в структуру другого, интенсивно разрушая ее

$$\Delta h_x > 0, \quad \Delta S_x > 0, \quad T\Delta S_x > \Delta h_x, \quad \Delta g_x < 0$$

2. Переход от совместимости к несовместимости происходит при строго определенном соотношении компонентов в смеси, при котором одинаковые по знаку величины Δh_x и $T\Delta S_x$ становятся равными друг другу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dobry A., Boyer-Kawenoki F. J. Polymer Sci., 1947, v. 2, № 97, p. 90.
2. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T. Polymer-polymer miscibility. N. Y.—L.—Toronto—Sydney—San-Francisco: Acad. Press, 1979, p. 370.
3. Zakrzewski G. A. Polymer, 1973, v. 14, № 8, p. 347.
4. Stein D. J., Jung R. H., Illers K. H., Hendus H. Angew. Makromolek. Chemie, 1974, B, 36, № 520, S. 89.
5. Alexandrovich P., Karasz F. E., Mac-Knight W. J. Polymer, 1977, v. 18, № 10, p. 1022.
6. Fried J. R., Karasz F. E., Mac-Knight W. J. Macromolecules, 1978, v. 11, № 1, p. 150.
7. Molau G. E. J. Polymer Sci. B, 1965, v. 3, № 12, p. 1007.
8. Kollinsky F., Markert G. Advances Chem., 1971, № 99, p. 175.
9. Landi V. R. Rubber Chem. and Technol., 1972, v. 45, № 1, p. 222.
10. Бакеев Н. Ф., Жарикова З. Ф., Малинский Ю. М., Илюмников А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 832.
11. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Цилипоткина М. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1423.
12. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2690.
13. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 536.
14. Тагер А. А., Каргин В. А. Коллоидн. ж., 1948, т. 10, № 6, с. 455.
15. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978, с. 544.

16. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 594.
17. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 220.
18. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 304.
19. Козлов П. В. Физикохимия эфироцеллюлозных пленок. М.: Госкиноиздат, 1948, с. 480.
20. Панков С. П. Физико-химические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1971, с. 199.
21. Чалых А. Е., Сидоренко В. И., Валецкий П. М., Чалых Т. И., Калачев А. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2763.
22. Калюжная Л. М., Панов Ю. И., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 560.
23. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Шарова И. М., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2766.
24. Блинов В. С., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2122.
25. Amrani F., Ju Ming Hung, Morawetz H. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 649.
26. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, с. 208, 236.
27. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия: 1980, с. 125.
28. Тагер А. А., Бессонов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2383.
29. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1659.
30. Gee G. Quart Revie, 1947, v. 1, p. 265.
31. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973, с. 280.
32. Patterson D., Robard A. Macromolecules, 1978, v. 11, № 4, p. 690.
33. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974, с. 11.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
18.III.1982

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

A THERMODYNAMIC STUDY OF THE BLENDS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE WITH COPOLYMERS OF METHYLMETHACRYLATE AND BUTYLMETHACRYLATE

Tager A.A., Blinov V.S., Bessonov Yu.S.,
Khokhlov V.Yu., Yemel'yanov D.N., Myachev V.A.

Summary

Mean Gibbs' energies Δg_x and enthalpies Δh_x for the mixing of PMMA with statistical copolymers of methylmethacrylate and butylmethacrylate of varying compositions were determined by the methods of successive interval sorption and microcalorimetry. Entropies of mixing were also computed. PMMA was shown to be incompatible with copolymers containing 50 and 75 weight % of butylmethacrylate. Copolymers with lower content of butylmethacrylate (10 and 25%) were compatible with PMMA only at certain ratios of the components. The formation of compatible blends was found to be accompanied by positive entropy and enthalpy changes, $T\Delta s$ being $> \Delta h_x$. The transition from compatibility to incompatibility, at which Δg_x changed its sign due to the balance of enthalpy and entropy terms, was found to be of a critical character.