

УДК 541.64:536.7:532.73

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ РАСТВОРОВ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ¹

© 1997 г. А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, И. А. Вишневская, Н. И. Морозова

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 22.01.97 г.
Принята в печать 19.03.97 г.

Исследовано фазовое равновесие в растворах кристаллизующихся сегментированных полиуретанов. Построена диаграмма фазового состояния системы полиуретан–диметилформамид–этилацетат. Изучено влияние специфических растворителей для полиуретановых блоков на конформационное состояние макромолекул. Рассчитаны спинодали, конноды и составы существующих фаз. Сопоставлены расчетные и экспериментально полученные парные параметры взаимодействия компонентов тройной системы и энталпия плавления кристаллов ПУ.

В многочисленных работах по исследованию надмолекулярной структуры сегментированных ПУ, представляющих собой полиблок-сополимеры с чередующимися участками термодинамически несовместимых жестких и гибких сегментов, отмечено наличие различных типов микрофазовых неоднородностей [1–3]. В настоящее время микрофазовое разделение и, как следствие, образование доменной структуры принято считать главным фактором, определяющим свойства этих полимеров [4, 5].

Другая специфика сегментированных ПУ связана с незавершенностью фазового расслоения [3–5]. Предполагается [6], что наличие химических связей между разнородными блоками и специфических межмолекулярных взаимодействий приводит к созданию микрофазовых образований и препятствует макрофазовому разделению. С этой особенностью структурно-морфологического поведения ПУ связывают зависимость их свойств от термической предыстории и условий переработки [3–5, 7].

Однако в большинстве этих исследований речь идет о некоторой надмолекулярной структуре ПУ, формирование которой чаще всего осуществляется через раствор. На стадии пленкообразования и “отверждения” в системе имеют место различные фазовые превращения и релаксационные переходы [8–10]. Очевидно, что для изучения генезиса надмолекулярной структуры сегментированных ПУ наиболее существенным является знание фазового состояния растворов ПУ и термодинамических параметров смешения компонентов. Подобная информация для растворов ПУ крайне ограничена и касается в основном отдель-

ных систем, используемых в технологии производства мембран, искусственных кож, защитных покрытий.

В настоящей работе предпринята попытка восполнить этот пробел и на примере системы ПУ–ДМФА–этилацетат (ЭА), моделирующей систему полимер–растворитель–осадитель, получить наиболее общую информацию о фазовом равновесии и термодинамических параметрах смешения компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили сегментированные ПУ с \bar{M}_n 3×10^4 (ПУ-1, “Sanyo chemical” Япония), 2×10^4 (ПУ-2, “Полимер” Россия) и плотностью $\rho = 1.17$ и $1.19 \text{ г}/\text{см}^3$ соответственно, синтезированные на основе сложного полиэфира полиэтиленбутилентгликольадипината (ПЭБА), дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ) и 1,4-бутандиола, в качестве удлинителя цепи. ММ мягкого и жесткого сегментов ПУ ~ 2000 . По данным масс-термического анализа макромолекулы ПУ-2 характеризуются разветвленностью в жестком блоке. В качестве общего растворителя для обоих блоков ПУ использовали ДМФА ($n = 1.4269$, $\rho = 0.9445 \text{ г}/\text{см}^3$), а в качестве селективного (для гибкого блока) ЭА ($n = 1.3728$, $\rho = 0.9012 \text{ г}/\text{см}^3$). В табл. 1 приведены значения параметров растворимости ПУ, его гибкого и жесткого блоков, растворителей. Видно, что $\delta_{\text{ДМФА}} \approx \delta_{\text{ПУ}}$, а $\delta_{\text{ЭА}} \approx \delta_{\text{ПЭБА}} \ll \delta_{\text{ДФМДИ}}$.

Методом сидящих капель тестовых жидкостей (вода, глицерин, ПЭГ, этанол) для ПУ-1 была определена² поверхностная энергия, равная $\gamma = 37.2 \text{ мДж}/\text{м}^2$.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33832).

² Измерения выполнены В.Ю. Степаненко (ИФХ РАН).

Таблица 1. Плотность энергии когезии и параметры растворимости δ растворителей и ПУ

Полимер, растворитель	ПЭК, МДж/м ³	δ , (МДж/м ³) ^{1/2}
ДМФА	582.4	24.1
ЭА	338.9	18.4
Гибкий блок ПУ*	366.5	19.1
Жесткий блок ПУ*	760.7	27.6
ПУ*	488.2	22.1

* Рассчитано по методу групповых вкладов.

При изучении фазовых равновесий в системах ПУ–ДМФА–ЭА, ПУ–ДМФА и ПУ–ЭА использовали различные методы. Аморфное расслоение в системах ПУ–ДМФА–ЭА изучали методом турбидиметрического титрования, измерения спектра мутности и набухания пленок ПУ в смесях ЭА–ДМФА разного состава. Для отдельных систем составы сосуществующих фаз после расслоения растворов определяли методом рефрактометрии и жидкостной хроматографии. Методики проведения измерений не отличались от традиционных [11].

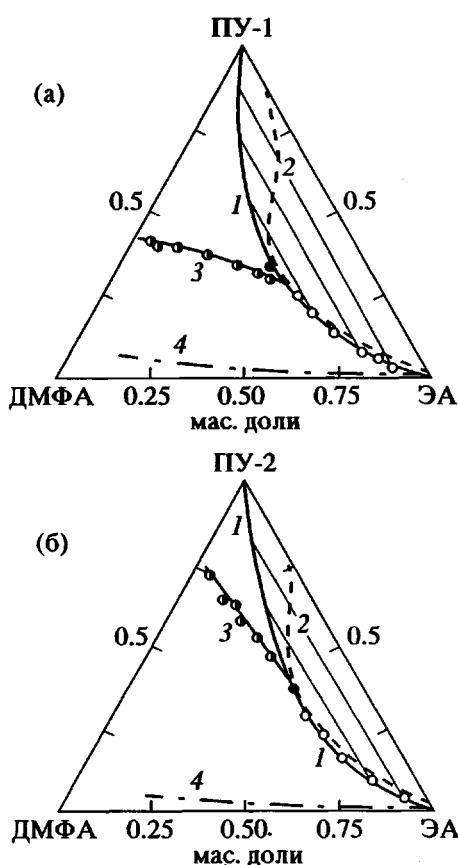


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния ПУ-1–ДМФА–ЭА (а) и ПУ-2–ДМФА–ЭА (б). 1 – бинодаль, 2 – спинодаль, 3 – линия ликвидуса, 4 – псевдобинодаль. Конноды – тонкие линии.

Кристаллическое равновесие в тех же системах определяли на поляризационно-оптическом микроскопе NU-2E в специально сконструированной ячейке по появлению сферолитов в процессе испарения растворителя. Обратимость процессов плавление–кристаллизация и совпадение соответствующих им составов растворов, а, следовательно, и температур плавления и кристаллизации (в этом случае они совпадают с температурой эксперимента) доказывали, проводя измерения в циклах десорбция растворителя (кристаллизация)–разбавление композиции (плавление). Состав раствора, соответствующий положению фигутивной точки на линии ликвидуса, определяли методом жидкостной хроматографии. Все измерения выполняли при 20°C.

Температуры стеклования и плавления пленок ПУ после их вакуумной сушки (остаточное содержание растворителей не более 0.5 мас. % по данным масс-термического анализа) исследовали на ДСК "Hitachi Perkin-Elmer" в интервале -20 ... +500°C.

Структурно-морфологические исследования пленок ПУ проводили на трансмиссионном электронном микроскопе EM-501 ("Philips").

Для оценки размеров клубков макромолекул ПУ и формирования сетки зацеплений использовали реологические методы исследования. В области разбавленных растворов (от 0.01 до 1 мас. %) применяли методы капиллярной вискозиметрии, в области умеренно концентрированных – ротационные вискозиметры Трапезникова и ВПН-01. Градиент сдвига изменялся от 48×10^{-4} до 480 c^{-1} . Измерения проводили при температуре $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены фазовые диаграммы систем ПУ-1–ДМФА–ЭА и ПУ-2–ДМФА–ЭА. Диаграммы отражают сочетание двух типов фазовых состояний – аморфного расслоения и кристаллического равновесия. Заметим, что в этом случае речь идет о макрофазовом расслоении, т.е. о поведении макромолекулярных цепей ПУ как единого целого, поскольку начальные размеры частиц дисперсных фаз, формирующиеся при фазовом распаде, достигают 0.5 мкм и более и в дальнейшем имеют тенденцию к укрупнению.

Фазовые диаграммы имеют сравнительно простой вид: бинодали – гладкие кривые, обращенные выпуклостью к оси составов бинарных систем ПУ–ДМФА. Зоны аморфного расслоения занимают на поле диаграмм достаточно большие области. Увеличение ММ полимера ПУ в соответствии с традиционными представлениями [12] приводит к смещению критической точки в область менее концентрированных растворов и увеличению размеров зоны аморфного расслоения. Интересно отметить, что смещение критического состава происходит за счет изменения соотношения

концентраций ПУ и ДМФА при практически неизменном содержании ЭА.

Область растворов ПУ-1 пересекается кривой ликвидуса, обращенной выпуклостью в сторону оси ПУ-ЭА. Для растворов ПУ-2 в связи с разветвленностью макромолекулярных цепей эта область фазового равновесия менее выражена. Исходя из предположения о независимости аморфного и кристаллического фазовых равновесий [13] и ограничиваясь только экспериментальной информацией о фигуративных точках бинодали, т.е. не учитывая блочную структуру цепи, в рамках компьютерной программы Phase 1.1 [11, 14] определили положение спинодалей, критических точек, конод и составов существующих фаз, оценили парные параметры взаимодействия между компонентами тройной системы ПУ-ДМФА (χ_{12}), ПУ-ЭА (χ_{13}) и ДМФА-ЭА (χ_{23}). На рис. 2 представлены концентрационные зависимости этих параметров. Отмечено, что найденные экспериментально и рассчитанные составы существующих фаз в пределах погрешности измерений совпадают между собой, а χ_{12} , χ_{13} и χ_{23} не зависят от $M_{\text{ПУ}}$. Параметр растворимости ПУ ($\delta_{\text{ПУ}}$), рассчитанный по уравнению Гильдебранта

$$\chi_{12} = \frac{V}{RT} (\delta_{\text{ПУ}} - \delta_{\text{ДМФА}})^2 \quad (1)$$

(V – сравнительный объем, R – газовая постоянная, T – температура), близок к $\delta_{\text{ПУ}}$, найденному по методу групповых вкладов (табл. 1).

Обнаружено несколько необычных фактов в концентрационном поведении термодинамических и фазовых характеристик растворов ПУ, присущих, вероятно, только системе ПУ-ДМФА-ЭА.

Во-первых, положение спинодалей относительно бинодальных кривых резко асимметрично. Как видно из рис. 1, в области концентрированных растворов (по ПУ) между бинодалью и спинодалью наблюдается достаточно большая по протяженности зона метастабильных состояний, тогда как в области разбавленных растворов бинодали и спинодали практически совпадают между собой. Это означает, что при движении фигуративной точки системы из области разбавленных растворов к критическим составам (например, за счет изменения содержания ЭА) фазовое разделение в системах ПУ-ДМФА-ЭА с достаточно большой вероятностью будет протекать по механизму спинодального распада.

Во-вторых, парные параметры взаимодействия компонентов изменяются с изменением состава системы достаточно необычным образом (рис. 2). Казалось бы, увеличение в составе смешанного растворителя доли общего растворителя (ДМФА) приведет к улучшению качества смеси и к постепенному уменьшению парциальных параметров взаимодействия, которые в конечном счете

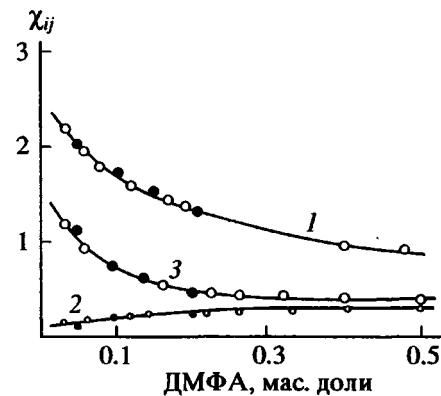


Рис. 2. Зависимость парных параметров взаимодействия от состава растворителя: 1 – χ_{13} (ПУ-ДМФА), 2 – χ_{12} (ПУ-ЭА), 3 – χ_{23} (ЭА-ДМФА).

должны достигнуть значения $\chi_{12} = 0.28$, характерного для бинарной системы ПУ-ДМФА. Такая тенденция действительно наблюдается для парциальных параметров взаимодействия ДМФА-ЭА и ЭА-ПУ. Однако для парциального параметра χ_{12} в трехкомпонентной системе эффект обратный: по мере уменьшения содержания селективного растворителя растворяющая способность молекул ДМФА по отношению к макромолекулам ПУ возрастает $\chi_{12} < 0.28$. Наибольшего значения этот эффект достигает в области малого содержания ДМФА в смешанном растворителе $\chi_{12} = 0.13$. Если термодинамическую селективность растворителей оценивать как отношение их парных параметров взаимодействия $\sigma = \chi_{13}/\chi_{12}$, то наибольшее значение σ имеет в области составов растворителя обогащенного ЭА, наименьшее – в области средних составов.

Изменение состава смешанного растворителя приводит к существенным конформационным перестройкам клубков макромолекул и изменениям в структурной организации системы также и в области истинных растворов.

На рис. 3 для бесконечно разбавленных растворов представлены зависимости характеристической вязкости $[\eta]$, вискозиметрического параметра Хаггинаса K , относительного изменения объема клубка $V = \frac{[\eta]_{\text{ДМФА}} - [\eta]}{[\eta]_{\text{ДМФА}}}$ от состава смешанного растворителя. Здесь $[\eta]_{\text{ДМФА}}$ и $[\eta]$ – характеристическая вязкость ПУ в ДМФА и в смешанном растворителе. Для сравнения на рисунке приведены концентрационные зависимости $\chi = \frac{\chi_{12}\Phi_2 + \chi_{13}\Phi_3}{\Phi_2 + \Phi_3}$, рассчитанные по значениям парных параметров взаимодействия. Можно видеть, что увеличение содержания ЭА в растворителе до 35% для ПУ-1 и до 45% для ПУ-2 характеристическая вязкость

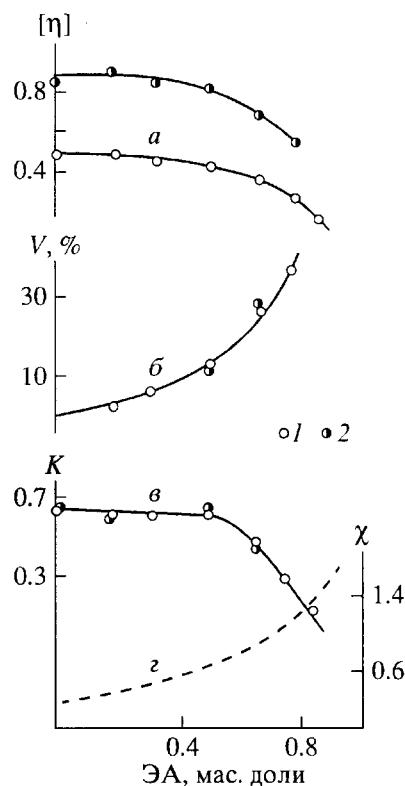


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ (а), относительного объема клубка макромолекул ПУ-1 (б), вискозиметрической константы Хаггинса K (в) и параметра взаимодействия χ (г) растворов ПУ-1 в зависимости от состава растворителя. 1 – ПУ-1; 2 – ПУ-2.

незначительно уменьшается. При этом χ и K практически не изменяются. Дальнейшее повышение содержания ЭА и приближение состава растворителя к бинодальной кривой, которая для системы ПУ-1–ДМФА–ЭА примыкает к области бесконечно разбавленных растворов, сопровождается сжатием макромолекулярных клубков на 20–25%. При этом χ , рассчитанное по результатам аморфного расслоения, возрастает, а K , являющееся также характеристикой “сродства” в данной системе полимер–растворитель [15, 16], – резко уменьшается, достигая значений 0.2–0.3, которые наблюдаются в системах с хорошим растворителем.

Такой характер зависимостей $[\eta]$, K и χ возможен только в случае, когда в макромолекулярном клубке происходит внутримолекулярная конформационная перестройка: сегрегация жестких блоков внутри клубка и переход гибких блоков на его периферию. Оценочные расчеты из данных по изменению объема клубков при этих значениях K и χ показывают, что в образовании ассоциатов внутри клубков макромолекул ПУ-1 и ПУ-2 принимают участие три–четыре жестких блока. Заметим, что такое строение глобул ПУ сохраняется и под бинодальной кривой, поскольку с реоло-

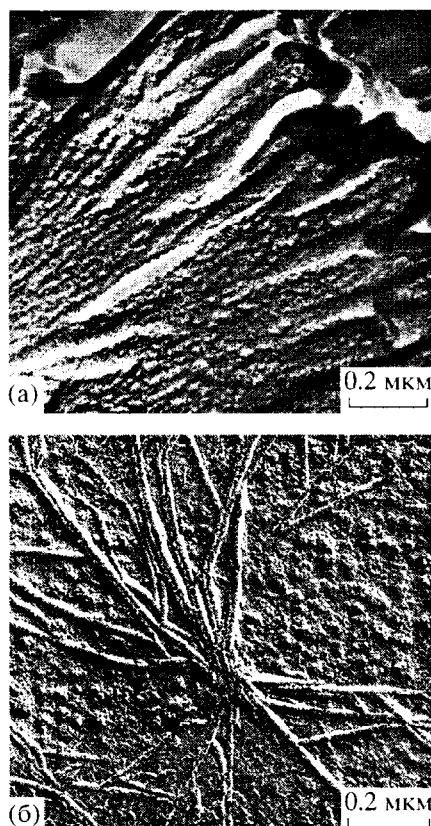


Рис. 4. Структура образцов ПУ-1, полученных из разбавленных растворов в ДМФА (а); в смеси ДМФА : ЭА в массовом соотношении 0.25 : 0.75 (б).

гической точки зрения они ведут себя, как “частицы”, находящиеся в хорошем растворителе ($K \sim 0.2$ –0.3).

Предполагая, во-первых, что основная причина конформационных перестроек в клубках макромолекул ПУ связана со специфическим взаимодействием блоков макромолекулы с компонентами составного растворителя, и, во-вторых, что эти перестройки реализуются при $\chi = 0.812$, была рассчитана “псевдобинодальная” концентрационная кривая, разделяющая область истинных растворов гауссовых клубков ПУ от области клубков с сегрегированными в центре жесткими блоками.

Кристаллическое равновесие

Структурно-морфологические исследования показали, что ПУ-1 и ПУ-2 кристаллизуются в процессе испарения растворителя, образуя радиальные сферолиты, диаметр которых изменяется от 3 до 20 мкм (рис. 4, 5). Установлено, что независимо от состава смешанного растворителя начальные стадии кристаллизации связаны с образованием спиралевидных пучков ламелей (рис. 4),

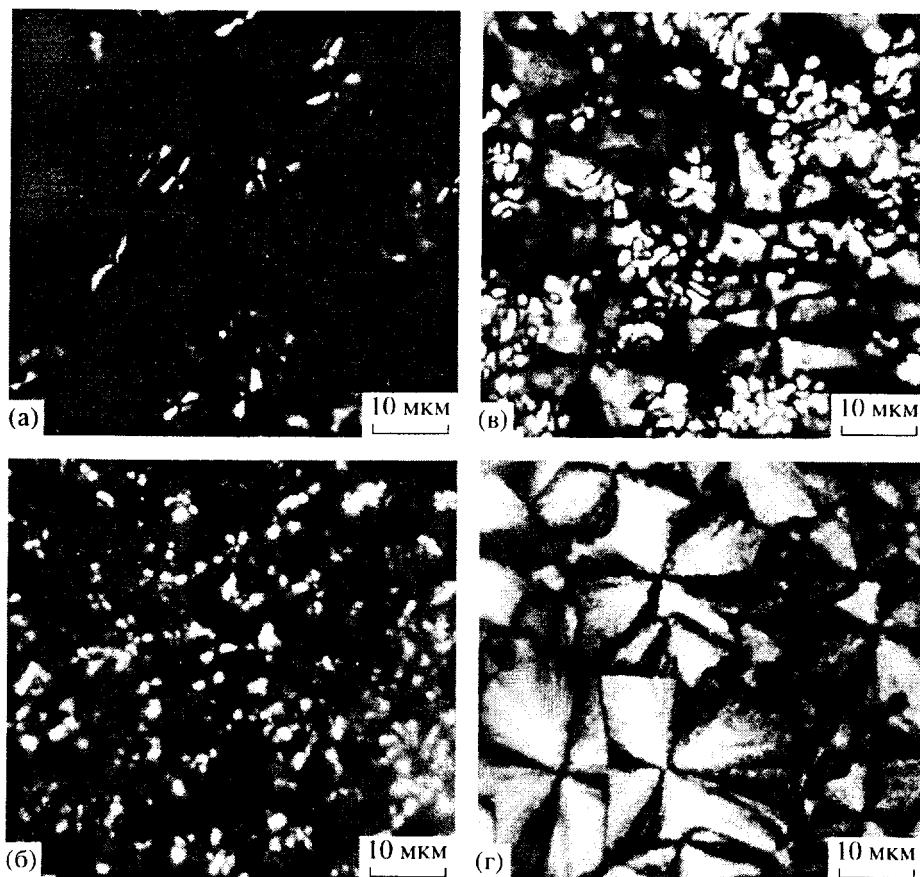


Рис. 5. Сферолиты ПУ-1. Содержание растворителя в растворе 20 (а), 10 (б), 8 (в) и менее 1% (г).

толщина L которых изменяется в сравнительно узком интервале (3.5–6.5 нм). Заметим, что полученные величины L близки к размерам складок молекул ПУ олигомеров – 6.5 нм [17, 18].

Данные о температурах плавления образцов ПУ-1, сформированных из растворов разного состава, представлены в табл. 2. Обращают на себя внимание два факта. Первый касается сравнительно слабого влияния предыстории образцов на $T_{\text{пл}}$, что указывает на равновесный характер фазовой структуры, сформировавшийся при испарении растворителя [19]. Второй связан с совпадением $T_{\text{пл}}$ ПУ с температурой плавления ПЭБА ($T_{\text{пл}} = 80^\circ\text{C}$). Это позволяет предполагать, что в образовании кристаллитов принимает участие преимущественно гибкий блок ПУ.

Наличие линии ликвидуса на диаграмме фазового состояния, с одной стороны, и информация о парных параметрах взаимодействия между компонентами в области аморфного расслоения, с другой, наконец, данные о температуре плавления кристаллитов ПУ и ее депрессии в растворах смешанного растворителя различного состава, позволили провести термодинамический анализ кристаллического равновесия системы ПУ–ДМФА–ЭА.

Решение этого вопроса для трехкомпонентного раствора требует некоторой модификации известных расчетных формул, полученных в работе [20]. Основанием для расчета термодинамических характеристик на основе данных о депрессии температуры плавления в растворах является фундаментальное утверждение о том, что химические потенциалы макромолекул в аморфной и кристаллической фазах, соответствующие некоторому положению фигуративной точки системы на линии ликвидуса, равны [20], т.е.

$$\Delta\mu_{1a} = \Delta\mu_{1k} \quad (2)$$

Химический потенциал для полимерной молекулы в расчете на 1 моль мономерных звеньев в аморфной фазе трехкомпонентной системы может быть выражен соотношением [21]

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{1a} = & \frac{\ln(\varphi_1)}{r} - \frac{\varphi_1}{r} - 1 + \varphi_1 + \chi_{12}(\varphi_2 - \varphi_1\varphi_2) + \\ & + \chi_{13}(\varphi_1 - \varphi_1\varphi_3) - \chi_{23}\varphi_2\varphi_3, \end{aligned} \quad (3)$$

где φ_i – концентрация компонентов, причем полимерному кристаллизующемуся компоненту соответствует индекс 1; r – степень полимеризации полимерного компонента.

Таблица 2. Температуры стеклования и плавления ПУ-1 и ПУ-2

ПУ	Состав растворителя ДМФА : ЭА мас. доли	T_c , °C	$T_{пл}$, °C
ПУ-1	1 : 0	-30	+68
	0.8 : 0.2	-30	+80
	0.67 : 0.33	-28	+80
	0.53 : 0.47	-28	+80
	0.34 : 0.66	-31	+80
	1 : 0	-30	+77
ПУ-2	0.56 : 0.44	-26	+88
	0.27 : 0.73	-31	+88

Химический потенциал мономерного звена ПУ в кристаллическом состоянии можно переписать по аналогии с бинарными системами в виде

$$\Delta\mu_{1k} = \Delta H_{пл} \left(1 - \frac{T}{T^0} \right) \quad (4)$$

Здесь $\Delta H_{пл}$ – энталпия плавления равновесного кристалла; T – его температура плавления в растворе; T^0 – температура плавления равновесного кристалла. Используя выражение (2), получаем основное соотношение

$$\begin{aligned} \frac{\ln(\Phi_1)}{r} - \frac{\Phi_1}{r} - 1 + \Phi_1 + \chi_{12}(\Phi_2 - \Phi_1\Phi_2) + \\ + \chi_{13}(\Phi_1 - \Phi_1\Phi_3) - \chi_{23}\Phi_2\Phi_3 = \frac{\Delta H_{пл}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^0} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

для определения понижения температуры плавления ПУ в присутствии смешанного растворителя, либо для расчетов положения линии ликвидуса на концентрационном поле диаграммы состояния при $T = \text{const}$, и для определения теплоты плавления кристаллизующегося компонента.

Следует заметить, что возникающие в растворе кристаллы имеют конечные размеры и с теоретической точки зрения не являются равновесными. Для учета этого обстоятельства необходимо привлечь зависимости температуры плавления от размера кристаллита [22]

$$T_L = T \left(1 - \frac{2\gamma}{L * \Delta h'_{пл}} \right), \quad (6)$$

где T – температура плавления равновесного кристалла; T_L – температура плавления кристаллов, имеющих толщину ламели L ; γ – удельная поверхностная энергия верхней и нижней граней, $\Delta h'_{пл}$ – теплота плавления внутренней части кристалла в расчете на 1 см³. $\Delta h'_{пл}$ связана с $\Delta H_{пл}$ очевидным образом:

$\Delta h'_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}\rho}{m}$, где m – масса мономерного звена полимера, ρ – плотность кристалла полимера.

В рассматриваемом нами случае $T_L = T_{эксп}$. Проведя расчеты по уравнениям (5) и (6) и помня, что $T_{эксп} = 20^\circ\text{C}$, а также используя экспериментально определенный размер ламелей, получили величину энталпии плавления равновесного кристалла ПУ-1, равную $5.8 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$. Эта величина близка к литературным данным по теплоте плавления ПЭБА [23].

Таким образом, проведенный комплексный анализ полученных и известных из литературы экспериментальных данных показал, что все они находятся в хорошем согласии между собой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrovic Z. // Plast. I Guma. 1990. V. 10. № 4. С. 162.
2. Разумовский Л.П., Разумова Л.Л., Веретенико-ва А.А., Пестова М.Б., Иорданский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. 632.
3. Идиятулин Д.Ш., Смирнов В.С., Летунов-ский М.П., Страхов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 737.
4. Szczepaniak B., Frisch K.C., Penczek P., Rejdych J., Mejsner J., Leszczynska I., Rudnik E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 2. P. 3223.
5. Penczek P., Frisch K.C., Szczepaniak B., Rudnik E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 1. P. 1211.
6. Несторов А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
7. Wilkes Ch.E., Yusen Ch.S. // J. Macromol. Sci., Phys. 1973. V. 7. № 1. P. 157.
8. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979.
9. Ковалева И.А., Морозова Н.И., Зубов П.И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 753.
10. Вишневская И.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1996.
11. Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 234.
12. Бектуров Е.А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975.
13. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
14. Герасимов В.К. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1996.
15. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
16. Будтов В.П., Рафиков С.Р., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
17. Джайл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968.
18. Kern W., Davidovits J., Rauterkus K., Schmidt G. // Makromol. Chem. 1961. B. 43. S. 106.

19. Вишневская И.А., Морозова Н.И. // Журн. прикл. химии. 1993. № 1. С. 186.
20. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 223.
21. Tompa H. Polymer Solutions. London: Butterworths, 1956.
22. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
23. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

Phase Equilibria in Segmented Polyurethane Solutions

A. E. Chalykh, V. K. Gerasimov, I. A. Vishnevskaya, and N. I. Morozova

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, 117915 Russia*

Phase equilibria in the solutions of crystallizable segmented polyurethanes (PUs) were investigated. Effects of the specific solvents for PU blocks on the conformational state of macromolecules were studied by structural-morphological and thermophysical methods. A phase diagram of the ternary system polyurethane-dimethyl formamide-ethyl acetate was constructed and the spinodals, conodes, and compositions of coexisting phases were calculated. The theoretical parameters of interactions between components in the above ternary system were compared with experimental values and the data on the enthalpy of melting of PU crystals.