

УДК 541.64:536.7:547.481.82

СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАСТИФИКАЦИИ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 1999 г. Д. В. Плешаков, Ю. М. Лотменцев, Shao ZiQiang,
Н. Н. Кондакова, А. В. Лукашев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 01.07.98 г.
Принята в печать 27.07.98 г.

Изучены термодинамические закономерности пластификации нитрата целлюлозы нитратами ди- и триэтиленгликоля. На основании результатов измерения давления насыщенного пара пластификаторов над пластифицированным полимером рассчитаны изотермы химического потенциала пластификаторов, парциальной энталпии и энтропии смешения. Полученные результаты интерпретированы с точки зрения теории растворов полужестких макромолекул с учетом сольватационных эффектов. Определены условия фазового равновесия и получены диаграммы состояния. Высказана гипотеза о ЖК-природе нитратов целлюлозы, пластифицированных нитроэфирами.

Настоящая работа посвящена изучению фазового состояния и термодинамических параметров смешения НЦ с диэтиленгликольдинитратом (ДЭГДН) и триэтиленгликольдинитратом (ТЭГДН). Нитраты целлюлозы относятся к полимерам с полужесткими цепями, что обуславливает возможность образования жидкокристаллических растворов. Существует ряд работ [1–9], посвященных изучению растворов как НЦ, так и других производных целлюлозы. Результаты большинства из них трактуются с позиций образования ЖК-фазы. Однако практически отсутствуют исследования, в которых имеются сведения о термодинамических свойствах жидкокристаллических пластифицированных НЦ. Кроме того, изучение термодинамики пластификации НЦ позволяет количественно оценить сольватационное взаимодействие между макромолекулами НЦ и нитроэфирами, что значительно дополняет результаты, полученные ранее в работе [10], посвященной исследованию системы НЦ–нитроглицерин, и получить более целостную картину пластификации НЦ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения термодинамических параметров взаимодействия – величины химического потенциала пластификатора $\Delta\mu_1$, парциальной

энталпии $\Delta\bar{H}_1$ и энтропии $\Delta\bar{S}_1$ смешения, использовали подход, основанный на измерении давления насыщенного пара над пластифицированным полимером. Расчет термодинамических параметров смешения проводили по известным соотношениям [11]

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0}$$

$$\Delta\bar{H}_1 = \frac{\partial(\Delta\mu_1/T)}{\partial(1/T)}$$

$$\Delta\bar{S}_1 = -\frac{\partial\Delta\mu_1}{\partial T},$$

где p_1 и p_1^0 – давление насыщенного пара над раствором и индивидуальным пластификатором, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Для измерения давления насыщенного пара пластификаторов использовали динамический метод [12], основанный на измерении содержания пластификатора в паровой фазе, находящейся в равновесии с изучаемым раствором. Его отличительной особенностью было применение газового

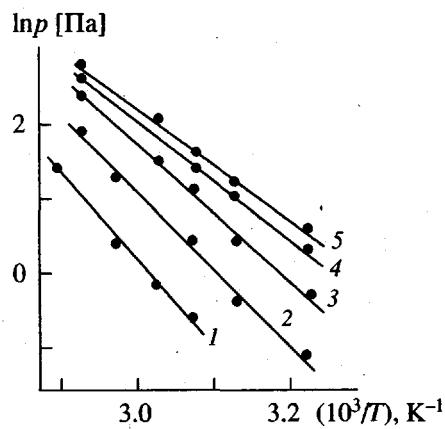


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара пластификатора от температуры над системой НЦ-ДЭГДН. Содержание ДЭГДН в системе 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 100 мас. % (5).

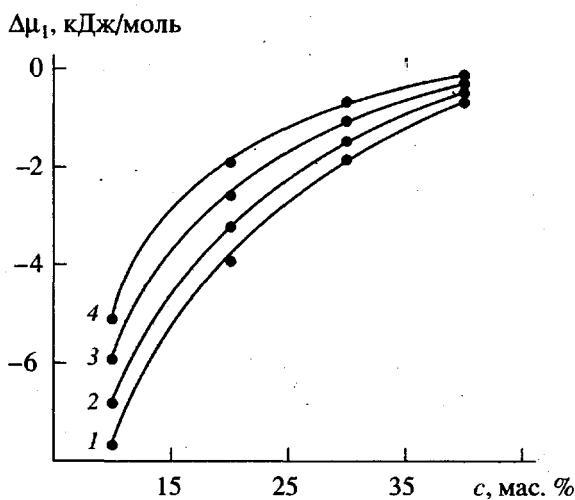


Рис. 2. Зависимость химического потенциала пластификатора от состава системы НЦ-ДЭГДН. $T = 35$ (1), 45 (2), 55 (3) и 65°C (4).

хроматографа (модель "Хром-5" с пламенно-ионизационным детектором) для количественного анализа паровой фазы. Это позволило сократить время эксперимента и избежать ошибок, связанных с изменением состава раствора в процессе измерений. Концентрацию и парциальное давление пластификатора в паровой фазе рассчитывали по формулам

$$c = \frac{m}{w\tau} \left(1 + \frac{\Delta p}{p_a} \right) \frac{T_r}{T_e}$$

$$p = cRT_e$$

Здесь m – масса компонента, рассчитанная по площади хроматографического пика; w – объемная скорость газа-носителя, усредненная по результатам измерений в начале и конце эксперимента; τ – время газовой экстракции; T_r – температура газа-носителя, поступающего в хроматограф; T_e – температура образца и газа-носителя в экстракторе; Δp – перепад давления в колонке хроматографа; p_a – атмосферное давление.

Второй независимый метод изучения фазового равновесия – интерференционный микрометод [13].

В работе использовали НЦ с содержанием азота 11.98 мас. % и средневязкостной молекулярной массой $M_\eta = 77.1 \times 10^3$. ДЭГДН и ТЭГДН синтезировали в соответствии с методиками, описанными в работе [14].

Объектами исследования служили пластифицированные НЦ с содержанием пластификатора от 10 до 60 мас. %. Образцы в виде пленки толщиной около 50 мкм получали из 5%-ного раствора в ацетоне. Ацетон удаляли путем испарения на воздухе в течение нескольких суток, с последующим вакуумированием в течение 1 ч. Количество остаточного летучего растворителя в образцах, определенное весовым методом, не превышало 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные зависимости давления насыщенного пара пластификатора от температуры представлены на рис. 1 на примере системы НЦ-ДЭГДН. В изученном диапазоне температур такие зависимости имеют в аррениусовых координатах линейный характер.

На рис. 2 представлены зависимости химического потенциала пластификатора $\Delta\mu_1$ от состава системы НЦ-ДЭГДН. Из полученных данных следует, что термодинамическое сродство компонентов уменьшается с ростом температуры. Аналогичные закономерности были получены и для нитроцеллюлозы пластифицированной ТЭГДН. Уменьшение термодинамической совместимости с ростом температуры характерно для растворов НЦ [15] и, очевидно, связано с тем, что определяющий вклад в свободную энергию смешения вносят сольватационные взаимодействия между макромолекулами НЦ и молекулами низкомолекулярных

компонентов. Как видно из данных рис. 3 и 4 отрицательный знак химического потенциала пластификатора в растворе обусловлен отрицательной величиной энталпии смешения, в то время как отрицательная энтропия смешения приводит к уменьшению по модулю величины $\Delta\mu_1$.

Для интерпретации экспериментальных данных и количественной оценки сольватационных эффектов воспользуемся теорией Флори для растворов полужестких макромолекул [16] и рассмотрим разбавление системы НЦ-нитроэфир бесконечно малым количеством пластификатора δN . Причем предположим, что сольватационное взаимодействие возможно только для части этого количества пластификатора δN_s . В таком случае можно записать

$$\delta N \Delta \bar{S}_1 = \delta N \Delta \bar{S}_1^{lq} + \delta N_s (\bar{S}_1^s - \bar{S}_1^{lq}), \quad (1)$$

где $\Delta \bar{S}_1$ – парциальная мольная энтропия смешения пластификатора; $\Delta \bar{S}_1^{lq}$ и \bar{S}_1^{lq} – парциальная мольная энтропия смешения пластификатора при образовании раствора полимера с полужесткими макромолекулами и парциальная энтропия пластификатора в этом растворе; \bar{S}_1^s – парциальная мольная энтропия сольватированного пластификатора.

Поделив обе части уравнения (1) на δN , получим

$$\Delta \bar{S}_1 = \Delta \bar{S}_1^{lq} + n_s (\bar{S}_1^s - \bar{S}_1^{lq}) \quad (2)$$

Здесь $n_s = \delta N_s / \delta N$ – парциальная доля сольватированного пластификатора в растворе (авторы вводят этот термин по аналогии с определением парциальных величин в химической термодинамике [11]). Прибавим и вычтем из правой части уравнения (2) величину $n_s S_1^0$, где S_1^0 – мольная энтропия чистого пластификатора. Тогда, после несложных преобразований можно записать

$$\Delta \bar{S}_1 = \Delta \bar{S}_1^{lq} + n_s (\Delta \bar{S}_1^{0s} - \Delta \bar{S}_1^{lq}) \quad (3)$$

$$\Delta \bar{S}_1^s = n_s (\Delta \bar{S}_1^{0s} - \Delta \bar{S}_1^{lq})$$

$$\Delta \bar{S}_1 = \Delta \bar{S}_1^{lq} + \Delta \bar{S}_1^s,$$

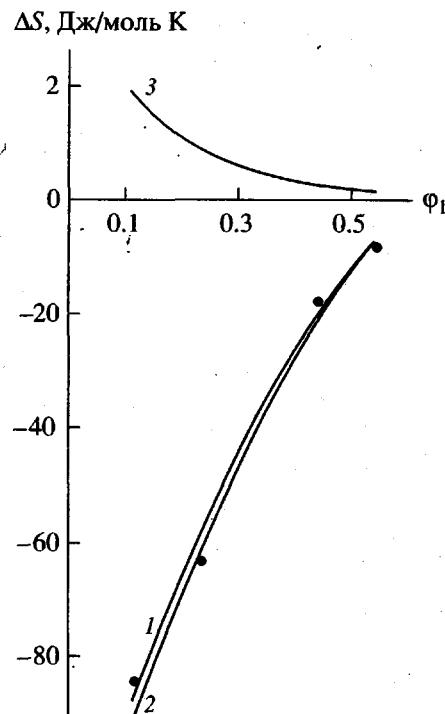


Рис. 3. Зависимость $\Delta \bar{S}_1$ (1), $\Delta \bar{S}_1^s$ (2) и $\Delta \bar{S}_1^{lq}$ (3) от концентрации пластификатора. $T = 35^\circ\text{C}$.

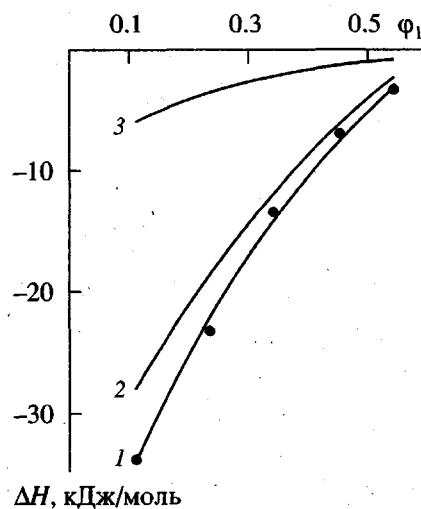


Рис. 4. Зависимость $\Delta \bar{H}_1$ (1), $\Delta \bar{H}_1^s$ (2), $\Delta \bar{H}_1^{lq}$ (3) от концентрации пластификатора. $T = 35^\circ\text{C}$.

где $\Delta \bar{S}_1^{0s} = \bar{S}_1^s - S_1^0$ – парциальная мольная энтропия сольватации чистого пластификатора, $\Delta \bar{S}_1$ – изменение энтропии при переходе доли пластификатора n_s в растворе из несольватированного в сольватированное состояние.

Параметры сольватации и предел совместимости для нитроцеллюлозы, пластифицированной нитроэфиром ($T = 35^\circ\text{C}$)

Нитроэфир	$\Delta \bar{S}_1^{0s}$, Дж/моль К	$\Delta \bar{H}_1^s$, кДж/моль	Энталпия образования сольватных связей $\Delta \bar{H}_l^s$, кДж/моль	Предел сольватации ϕ_2^s	Предел совместимости ϕ_2^{in}	Стехиометрия сольватации z
ДЭГДН	-125.0	-38.8	-19.4	0.37	0.36	0.46
ТЭГДН	-131.2	-40.6	-20.3	0.29	0.31	0.44
Нитроглицерин	-130.2	-40.2	-20.1	0.29	0.28	0.55

Выражение для $\Delta \bar{S}_1^{1q}$ запишем, используя классическую теорию Флори для растворов полужестких полимеров [16]

$$\Delta \bar{S}_1^{1q} = R \ln \left(1 + \frac{\phi_2}{x(1-\phi_2)} \right) \approx \frac{R}{x} \frac{\phi_2}{(1-\phi_2)} \quad (4)$$

(ϕ_2 – объемная доля полимера в растворе, x – степень асимметрии макромолекул НЦ). Для полимеров с полужесткими цепями роль степени асимметрии макромолекул играет осевое отношение сегмента Куна x_K , которое рассчитывают исходя из среднего квадрата расстояния между концами невозмущенной цепи и проекции элементарного звена на ось вытянутой цепи [8]. Опуская конкретные расчетные соотношения, с которыми можно познакомиться в работах [3–5, 8], отметим, что для НЦ расчетное значение $x_K = 32$, что хорошо согласуется с аналогичным параметром, полученным для других эфиров целлюлозы.

Величина $S_1^0 = \text{const}$ при p и $T = \text{const}$. Кроме того $\bar{S}_1^s \ll \bar{S}_1^0$. Поэтому можно принять, что $\Delta \bar{S}_1^{0s} = \text{const}$.

Определим граничные условия для n_s :

$$\begin{aligned} n_s &= 1 \text{ при } \phi_2 = 1 \\ n_s &= 0 \text{ при } \phi_2 = \phi_2^s \end{aligned} \quad (5)$$

Из условий (5) следует, что при высокой концентрации полимера практически весь пластификатор находится в сольватированном состоянии. При $\phi_2 = \phi_2^s$ исчерпывается возможность образования термодинамически выгодных сольватных связей. В диапазоне $1 > \phi_2 > \phi_2^s$ в растворе существует термодинамическое равновесие между сольва-

тизованными и свободными молекулами пластификатора. Аналитическое выражение $n_s = f(\phi_2)$ искали в виде линейного полинома по ϕ_2 с учетом граничных условий и экспериментальных значений $\Delta \bar{S}_1$ (рис. 3). Исходя из этого было получено соотношение

$$n_s = a\phi_2 + (1-a)\phi_2^2, \quad (6)$$

Здесь $a = \phi_2^s/(\phi_2^s - 1)$.

Подставив выражения (4) и (6) в уравнение (3) и проведя несложные преобразования, получим

$$\Delta \bar{S}_1 = A\phi_1 + B\phi_1 + C,$$

где

$$A = \left(\frac{R}{x_K} + \Delta \bar{S}_1^{0s} \right) (1-a) \quad (7)$$

$$B = \frac{R}{x_K} (2a-3) + (a-2)\Delta \bar{S}_1^{0s} \quad (8)$$

$$C = \frac{R}{x_K} (2-a) + \Delta \bar{S}_1^{0s} \quad (9)$$

$$C = -(A+B)$$

Коэффициенты A , B и C были рассчитаны методом наименьших квадратов. Определив коэффициенты A , B и C , можно решить систему уравнений (7)–(9) и найти значения a , $\Delta \bar{S}_1^{0s}$ и ϕ_2^s . Величины $\Delta \bar{S}_1^{0s}$ и ϕ_2^s представлены в таблице.

В таблице значение ϕ_2^s сопоставлено с пределом совместимости ϕ_2^{in} , найденным экспериментальным путем с помощью интерференционного микрометода. Видно, что величины ϕ_2^s и ϕ_2^{in} практически совпадают. Это служит еще одним подтверждением того факта, что определяющий вклад в процесс растворения нитроэфиров в НЦ вносят сольватационные взаимодействия.

Так как свободные и сольватированные молекулы пластификатора находятся в растворе в термодинамическом равновесии, можно записать

$$\Delta H_1^s = T \Delta S_1^s \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1^s &= n_s (\bar{H}_1^s - \bar{H}_1^f) = n_s \Delta \bar{H}_1^s \\ \Delta \bar{H}_1 &= \Delta \bar{H}_1^f + \Delta H_1^s, \end{aligned} \quad (11)$$

где ΔH_1^s – изменение энталпии при переходе доли пластификатора n_s в растворе из несольватированного в сольватированное состояние; \bar{H}_1^f и \bar{H}_1^s – парциальные мольные энталпии пластификатора в растворе в несольватированном и сольватированном состоянии; $\Delta \bar{H}_1^f$ – парциальная мольная энталпия смешения несольватированного пластификатора; $\Delta \bar{H}_1^s$ – парциальное мольное изменение энталпии при переходе растворенного пластификатора из несольватированного в сольватированное состояние.

Зависимости величин $\Delta \bar{S}_1$, ΔS_1^s , $\Delta \bar{S}_1^{lg}$, $\Delta \bar{H}_1$, ΔH_1^s и $\Delta \bar{H}_1^f$ от состава системы НЦ–ДЭГДН представлены на рис. 3 и 4. Аналогичные зависимости были получены для системы НЦ–ТЭГДН.

При изучении сольватационных эффектов в растворах полимеров большой интерес представляет стехиометрия сольватации, т.е. соотношение между количеством элементарных звеньев полимера и молекул пластификатора, вступающих во взаимодействие. Для единицы объема НЦ связь между количеством сольватированного

пластификатора и концентрацией раствора можно установить с помощью соотношения

$$V_s = \int_0^V n_s(\phi_2) dV, \quad (12)$$

где $V = (1 - \phi_2)/\phi_2$ и V_s – общий объем и объем сольватированного пластификатора, приходящийся в растворе на единицу объема полимера.

Опуская математические подробности, связанные с решением интеграла (12), запишем окончательный результат

$$V_s = \frac{V}{V+1} (1-a) + a \ln(V+1) \quad (13)$$

Значение V_s^Σ , соответствующее пределу сольватации, вычисляется по формуле (13) при условии $V = (1 - \phi_2^s)/\phi_2^s$. Тогда количество сольватированных молекул пластификатора, взаимодействующих с одним глюкопиранозным кольцом НЦ можно определить по формуле

$$Z = \frac{d_1 V_s^\Sigma M_2}{d_2 M_1}$$

Здесь d_1 и d_2 – плотность пластификатора и полимера соответственно, M_1 – молекулярная масса пластификатора, M_2 – молекулярная масса глюкопиранозного кольца НЦ. Полученные результаты представлены в таблице. Там же приведена величина z для системы НЦ–нитроглицерин рассчитанная по экспериментальным данным работы [17].

Из полученных данных видно, что для всех систем $z \approx 0.5$, т.е. одна молекула пластификатора сольватирует два глюкопиранозных кольца НЦ. Исходя из строения ДЭГДН и ТЭГДН, можно предположить, что каждая нитрогруппа образует сольватную связь с одним глюкопиранозным кольцом НЦ. Что касается нитроглицерина, то скорее всего в процессе сольватации участвуют две из трех нитрогрупп. Отметим, что на такую возможность указывал Dubar в работе [10].

Величина $\Delta \bar{H}_1^s$ (ее можно вычислить выразив в явном виде из уравнений (10) и (11)) слабо меняется при изменении концентрации раствора. Так, для систем НЦ–ДЭГДН и НЦ–ТЭГДН при изменении ϕ_1 от 0.12 до 0.55 $\Delta \bar{H}_1^s$ меняется от -39.1 до

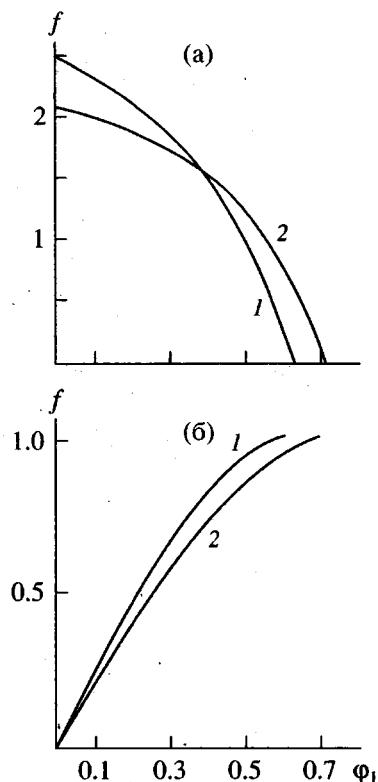


Рис. 5. Дифференциальная (а) и интегральная (б) функции распределения сольватированного пластификатора по концентрации раствора: 1 – НЦ–ДЭГДН, 2 – НЦ–ТЭГДН. $T = 35^\circ\text{C}$.

–38.6 кДж/моль, и от –41.0 до –40.5 кДж/моль соответственно. Средние значения $\Delta \bar{H}_1^s$ для изученного концентрационного интервала представлены в таблице. Там же приведены энталпии образования одной сольватной связи $\Delta \bar{H}_l^s = \Delta \bar{H}_1^s / 2$.

Механизм сольватации в системе НЦ–нитроглицерин был изучен Dubar [10]. Было установлено, что наиболее вероятной сольватной связью является водородная связь “кислого” атома водорода нитроэфира и кислородного мостика между глюкопиранозными кольцами НЦ. Обращает на себя внимание близость значений $\Delta \bar{H}_1^s$, $\Delta \bar{H}_l^s$ и $\Delta \bar{S}_1^{0s}$ для всех трех систем (таблица). Это позволяет сделать вывод, что механизм сольватации в системах НЦ–ДЭГДН и НЦ–ТЭГДН аналогичен механизму сольватации в системе НЦ–нитроглицерин. Отметим также, что значения $\Delta \bar{H}_l^s$ находят

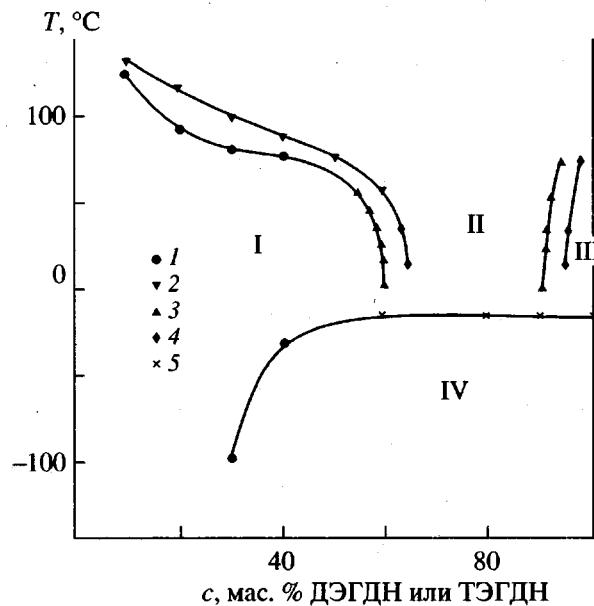


Рис. 6. Диаграммы фазового состояния для систем НЦ–ДЭГДН и НЦ–ТЭГДН: 1 – бинодаль и кривая ликвидуса системы НЦ–ДЭГДН, рассчитанные с использованием данных о давлении насыщенного пара пластификатора; 2 – бинодаль системы НЦ–ТЭГДН, полученная аналогичным образом; 3, 4 – бинодали систем НЦ–ДЭГДН (3) и НЦ–ТЭГДН (4), полученные с помощью интерференционного микрометода; 5 – температура плавления пластификатора в системе НЦ–ДЭГДН (данные ДТА и объемной дилатометрии).

сятятся в диапазоне, характерном для энергии водородной связи типа C–H···O \angle и O–H···O \angle [18].

Уравнение (13) можно также использовать для построения дифференциальной $f = (1/V_s^\Sigma) \frac{dV_s}{d\phi_1}$ и

интегральной $F = \frac{V_s}{V_s^\Sigma}$ функций распределения сольватированного пластификатора по концентрации раствора. Из рис. 5 видно, что значительная часть сольватных связей (около 50%) образуется в области с относительно низкой концентрацией пластификатора $\phi_1 = 0.21$ –0.26. Это качественно согласуется с результатами, полученными Dubar [10] с помощью метода ЯМР.

Для построения диаграмм фазового состояния систем НЦ–ДЭГДН и НЦ–ТЭГДН в широком диапазоне температур и концентраций был использован расчетный метод [19], основанный на линейности зависимости $\ln p = f(\frac{1}{T})$. Температуру

фазового равновесия определяли из условия равенства давления насыщенного пара чистого нитроэфира и давления насыщенного пара нитроэфира над пластифицированной НЦ. Расчет условий фазового равновесия в системе НЦ-ДЭГДН при температурах ниже температуры плавления пластификатора проводили с учетом данных о температуре T_m и энталпии плавления ДЭГДН. Такие диаграммы фазового состояния представлены на рис. 6. На диаграммах при $T > T_m$ данные о составе равновесных фаз, полученные расчетным путем, сопоставлены с результатами интерференционного микрометода. На диаграммах можно выделить четыре области: I – область растворов пластификатора в НЦ, II – область сосуществования фаз “раствор пластификатора в НЦ” и “раствор НЦ в пластификаторе”, III – область растворов НЦ в пластификаторе, IV – область сосуществования фазы “раствор пластификатора в НЦ” и фазы кристаллического пластификатора. На кривой ликвидуса системы НЦ-ДЭГДН нанесены экспериментальные данные о температурах плавления пластификатора. Эти непубликовавшиеся ранее результаты получены в МХТИ им. Д.И. Менделеева В.П. Ульяновым с помощью метода ДТА и объемной дилатометрии.

Особого внимания заслуживает S-образная форма бинодали, разделяющей области I и II (рис. 6). Такой вид зависимости предела растворимости от температуры может служить одним из доказательств образования ЖК-растворов. Диаграмма фазового состояния подобного типа характерна для случая, когда параметр взаимодействия χ_1 компонентов жидкокристаллического раствора увеличивается с ростом температуры. Как показано выше (рис. 2), повышение температуры приводит к уменьшению термодинамического сродства компонентов, что и вызывает расширение концентрационной области сосуществования анизотропной и изотропной фаз. При пониженных температурах двухфазная область имеет вид широкого коридора, что обусловлено умеренной жесткостью макромолекул НЦ и сравнительно небольшим коэффициентом полимеризации, уменьшающим асимметричность макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
2. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
3. Aharoni S.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 54. № 7. P. 237.
4. Chanzy H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1980. V. 18. № 5. P. 1137.
5. Gayan S. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1982. V. 19. № 1. P. 33.
6. Ash C., Lewis T.J. // Polymer. 1985. V. 26. № 5. P. 643.
7. Чалых А.Е., Попова Е.Д., Попов А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 841.
8. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
9. Гумеров Ф.М., Ахмадеев И.Р., Сопин В.Ф., Лядин Н.М., Марченко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 809.
10. Dubar J. Contribution a l'étude des interactions entre les nitrocelluloses et la nitroglycerine avec divers solvants. Deuxieme These. Paris: Universite de Paris, 1969.
11. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
12. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987.
13. Чалых А.Е., Малкин А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1977.
14. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1973.
15. Головин В.А., Лотманцев Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2351.
16. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
17. Lotmentsev Yu.M., Pleshakov D.V. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1997. V. 22. P. 203.
18. Водородная связь / Под ред. Соколова Н.Д. М.: Наука, 1981.
19. Головин В.А., Лотманцев Ю.М., Андреев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1073.

Solvation Effects and Thermodynamics of Plasticization of Cellulose Nitrates

D. V. Pleshakov, Yu. M. Lotmentsev, Shao ZiQiang,
N. N. Kondakova, and A. V. Lukashev

Mendeleev University of Chemical Engineering,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

Abstract—The thermodynamics of the plasticization of cellulose nitrate by diethylene glycol and triethylene glycol nitrates was studied. The measurements of the saturated vapor pressure of the plasticizing agents over the plasticized polymer allowed one to calculate the isotherms of the chemical potentials of the plasticizing agents, as well as the partial enthalpy and entropy of mixing. The results were evaluated from the standpoint of the theory developed for the solutions of semirigid macromolecules with account for solvation effects. The conditions of phase equilibrium were determined, and the phase diagrams were constructed. A hypothesis concerning the LC nature of cellulose nitrates plasticized with nitroesters was advanced.