

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФИЗИКА

УДК 662.231

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
МЕТОДОМ ШИРОКОУГЛОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

© 2021 г. В. Ф. Ломадуров<sup>3,\*</sup>, А. Ф. Воронков<sup>3</sup>, В. С. Смирнов<sup>1</sup>,  
Ю. Б. Калмыков<sup>1</sup>, Т. В. Губина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН), Черноголовка, 142432, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (НИЯУ МИФИ), Москва, 115409, Россия

<sup>3</sup> ФГУП “Федеральный центр двойных технологий “Союз”, Дзержинский, 140090, Россия

\*e-mail: v.f.lomadurov@gmail.com

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 14.05.2021 г.

Принята к публикации 25.05.2021 г.

Предложена методика решения задачи по декомпозиции рентгеновской дифрактограммы нитрата целлюлозы с использованием современных компьютерных технологий. Результаты расчетов показали, что на дифрактограмме нитрата целлюлозы (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 19\text{--}26^\circ$  расположены три сильных интерференционных линии нитрата целлюлозы. Три широких интерференционных линии нитрата целлюлозы, расположенных в узком интервале углов дифракции  $2\theta = 19\text{--}26^\circ$ , перекрываются между собой и создают видимость “одного пика”. Анализ полученных результатов расчетов показал, что эффективные размеры областей когерентного рассеяния нитрата целлюлозы по различным кристаллографическим направлениям колеблются 0.5–3.0 нм и сравнимы с размерами строительных блоков наноматериалов. Наноразмеры областей когерентного рассеяния приводят к существенному размытию интерференционных линий. Такое размытие интерференционных линий нитрата целлюлозы является типичным для наноматериалов. Размытость интерференционных линий нитрата целлюлозы и, как следствие, общий вид дифрактограммы нитрата целлюлозы, обусловлены малыми размерами областей когерентного рассеяния исследуемого вещества. Показано, что степень кристалличности исследуемых образцов нитроцеллюлозы не может быть менее 30%. Расчетные значения степени кристалличности составляют 82 и 83% для двух исследуемых образцов нитроцеллюлозы.

*Ключевые слова:* нитрат целлюлозы, энергетические материалы, наноматериалы, широкоугольная рентгеновская дифрактометрия, декомпозиция дифрактограммы, аппроксимация интерференционных линий, комбинированное Коши–Гаусс распределение, распределение псевдо-Войта, аморфное гало, степень кристалличности, размер области когерентного рассеяния

DOI: 10.1134/S2304487X21030081

## ВВЕДЕНИЕ

Анализ рентгеновских дифрактограмм нитратов целлюлозы в настоящее время базируется на модели, согласно которой все нитраты целлюлозы (НЦ) дают на дифрактограммах два четко выраженных пика (рефлекса). Первый рефлекс находится в пределах углов дифракции  $2\theta = 11\text{--}14^\circ$  (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ), второй широкий пик – в пределах углов  $2\theta = 19\text{--}26^\circ$  (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) [1, 2].

Другая модель, основанная на результатах рентгенографических исследований ориентированных волокон НЦ [3], показывает, что в систему интерференционных линий, характерную для НЦ, входят четыре сильные линии, причем в области углов дифракции  $2\theta = 19\text{--}26^\circ$  (излучение

$\text{CuK}_\alpha$ ) должны находиться три сильные линии нитрата целлюлозы.

Целью данной работы является декомпозиция дифрактограммы нитратов целлюлозы, применяемых для производства энергетических материалов, и определение количества сильных интерференционных линий (пиков, рефлексов). Также в данной работе произведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) НЦ, определены степень кристалличности НЦ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве анализируемого вещества были взяты образцы НЦ, применяемые для производства энергетических материалов. Содержание

азота в двух исследуемых образцах НЦ составляло 12.1 и 13.0% ( $N = 12.1$  и  $N = 13.0$ , соответственно).

Рентгенографические исследования выполнены на автоматизированных рентгеновских дифрактометрах серии ДРОН [4] при схеме съемки дифрактограммы на отражение с использованием медного излучения  $\text{CuK}\alpha$ , отфильтрованного никелевым фильтром. Съемка осуществлялась при вращении образца НЦ в собственной плоскости в интервале углов рассеяния  $2\theta$  от  $7$  до  $55^\circ$  с шагом сканирования детектора равным  $0.4^\circ$ .

Интенсивность рентгеновских лучей  $J^{\text{obs}}(2\theta_k)$  в каждой  $k$ -й точке дифрактограммы измерялась в течение 10 с. Данное значение времени измерения выбрано таким образом, чтобы в интервале углов рассеяния  $2\theta$  от  $11$  до  $30^\circ$  относительная ошибка  $\delta$  измерения интенсивности, которое определяется соотношением  $\delta = 1/\sqrt{J^{\text{obs}}(2\theta_k)}$ , была не больше 0.01.

Ровная поверхность образца, необходимая для рентгенографических исследований при схеме съемки на отражение, достигалась подпрессовкой образца НЦ. Давление подпрессовки составляло 1.8 МПа.

Образцы НЦ для съемки дифрактограммы помещались в кварцевое кольцо. После получения дифрактограммы исследуемый образец удаляли из кварцевого кольца, пустое кварцевое кольцо помещали в гониометр дифрактометра и определяли рассеяние кварцевым кольцом при тех же условиях рентгенографического эксперимента. Вычитая рассеяние кварцевого кольца из дифрактограммы, получали скорректированную дифрактограмму (экспериментальная дифрактограмма) НЦ.

### МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ

Для выделения из экспериментальной дифрактограммы НЦ профилей интерференционных линий была рассчитана дифрактограмма  $J^{\text{calc}}(2\theta_k)$ , как функция нескольких переменных:

$$J^{\text{Calc}}(2\theta) = J^{\text{Calc}}(2\theta, x_j, A_i, P_i, W_i) \quad (1)$$

где  $x_j, j = \overline{1,5}$  – некоторые переменные, о которых будет сказано ниже;  $k$  – количество интерференционных линий, присутствующих на дифрактограмме НЦ;  $A_i, P_i, W_i, i = \overline{1,k}$  – переменные, обозначающие максимальную интенсивность, положение, полуширину (уширение)  $i$ -й интерференционной линии, соответственно.

Функцию  $J^{\text{calc}}(2\theta_k)$  определяли как сумму некогерентного  $J^{\text{INC}}(2\theta_k)$  и когерентного рассеяния  $J^{\text{C}}(2\theta_k)$ :

$$J^{\text{Calc}}(2\theta) = J^{\text{INC}}(2\theta) + J^{\text{C}}(2\theta) \quad (2)$$

Некогерентную составляющую рассеяния рентгеновских лучей представляли следующим уравнением:

$$J^{\text{INC}}(2\theta) = \sum_1^4 x_j * J_j^{\text{INC}}(2\theta), \quad (3)$$

где  $J_j^{\text{INC}}(2\theta)$  – справочные значения интенсивностей некогерентного рассеяния атомов, из которых состоит молекула нитрата целлюлозы: атомов водорода ( $j = 1$ ), углерода ( $j = 2$ ), кислорода ( $j = 3$ ), азота ( $j = 4$ ), а  $x_j, j = \overline{1,4}$  – некоторые вычисляемые переменные.

Интенсивность когерентной составляющей рассеяния рентгеновских лучей представлена как суперпозиция интенсивностей интерференционных линий  $J_i^{\text{C}}(2\theta)$ :

$$J^{\text{C}}(2\theta) = \sum_1^k J_i^{\text{C}}(2\theta), \quad (4)$$

где  $k$  – количество интерференционных линий, присутствующих на дифрактограмме НЦ.

Профили интерференционных линий, вызванных отражением рентгеновских лучей от образца НЦ, описываются комбинированным Гаусс–Коши распределением (распределением псевдо-Войта):

$$J_i^{\text{C}}(2\theta) = x_5 A_i \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{2(2\theta - P_i)}{W_i} \right)^2 \right] + \frac{(1 - x_5) A_i}{\left[ 1 + \left( \frac{2(2\theta - P_i)}{W_i} \right)^2 \right]} \quad (5)$$

где  $A_i, P_i, W_i$  – максимальная интенсивность, положение, полуширина (уширение)  $i$ -й интерференционной линии соответственно,  $x_5$  – вычисляемая величина, характеризующая вклад распределений Коши и Гаусса. При  $x_5 = 0$  профиль интерференционной линии НЦ будет описываться распределением Коши, при  $x_5 = 1$  распределением Гаусса.

До начала вычисления расчетной дифрактограммы  $J^{\text{calc}}(2\theta)$  было определено количество  $k$  интерференционных линий, присутствующих на дифрактограмме. Затем, изменяя переменные в уравнении (1), “подгоняли” расчетную дифрактограмму  $J^{\text{calc}}(2\theta)$  к экспериментальной  $J^{\text{obs}}(2\theta)$ . Степень “подгонки” оценивалась суммой относительных отклонений ( $S$ ) расчетной дифрактограммы  $J^{\text{calc}}(2\theta)$  от экспериментальной дифрактограммы  $J^{\text{obs}}(2\theta)$  по всем  $M$  точкам сканирования  $2\theta = 7^\circ + (k - 1) \cdot 0.4^\circ, k = \overline{1, M}$  экспериментальной дифрактограммы:

$$S = \sum_1^M \frac{|J^{Obs}(2\theta_k) - J^{Calc}(2\theta_k, x_j, A_i, P_i, W_i)|}{J^{Obs}(2\theta_k)} \quad (6)$$

Таким образом, задача разделения интерференционных линий НЦ сводилась к аппроксимации экспериментальной функции  $J^{obs}(2\theta)$  расчетной дифрактограммой  $J^{calc}(2\theta)$ , путем нахождения таких значений переменных  $x_j, j = \overline{1,5}$  и  $A_i, P_i, W_i, i = \overline{1,k}$  при которых функция  $S$  принимала минимальное значение. Для решения данной задачи на основе алгоритма Powell [5] была разработана методика, реализованная в виде компьютерной программы.

После нахождения профиля интерференционных линий в дифракционные кривые  $J_i^C(2\theta)$  были введены поправки на угловые множители интенсивности (поляризационный множитель, множитель Лоренца, геометрический множитель условий съемки) при схеме съемки на отражение порошков посредством умножения интенсивности  $J_i^C(2\theta)$  на величину  $1/PLG$  [6]:

$$PLG = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta * \cos \theta} \quad (7)$$

Затем была рассчитана интегральная интенсивность  $J_i$  и интегральная ширина  $\beta_i$  каждой  $i$ -й интерференционной линии:

$$J_i = \int_3^{160} \frac{1}{PLG} J_i^C(2\theta) d(2\theta) \quad (8)$$

$$\beta_i = J_i / J_i^{max}, \quad (9)$$

где  $J_i^{max}$  – максимальное значение функции  $\frac{1}{PLG} J_i^C(2\theta)$ .

Анализ интегральной ширины  $i$ -й интерференционной линии позволяет оценить эффективный размер областей когерентного рассеяния  $D_i$  и эффективную величину микродеформаций  $\varepsilon_i$  в направлении перпендикулярном отражающим плоскостям [6]:

$$D_i = \lambda / (\beta_i \cos(P_i'/2)) \quad (10)$$

$$\varepsilon_i = \beta_i * \text{ctg}(P_i'/2) / 4 \quad (11)$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения  $\text{CuK}\alpha$ ;  $P_i/2$  – положение максимума функции  $\frac{1}{PLG} J_i^C(2\theta)$ .

В полимерах в расположении атомов всегда чередуются области большего и меньшего порядка. Поэтому на рентгенограммах кристаллических полимеров наряду с четкими интерференционными линиями присутствует аморфное гало [7], аналогичное аморфному гало аморфного по-

лимера. Следовательно, можно ожидать, что среди выделенных из дифрактограммы НЦ интерференционных линий будет находиться и профиль аморфного гало  $J_K^C(2\theta)$ .

Выделив из дифрактограммы профили интерференционных линий, в том числе и аморфного гало, была измерена величина степени кристалличности  $C_{cr}$  НЦ. Не обсуждая физической сути степени кристалличности, будь это количественная характеристика степени упорядоченности частично кристаллического полимера [7] или весовая доля макромолекул кристаллитов [8], (области, в которых имеется трехмерный дальний порядок в расположении макромолекул) данный показатель рассчитывается по формуле:

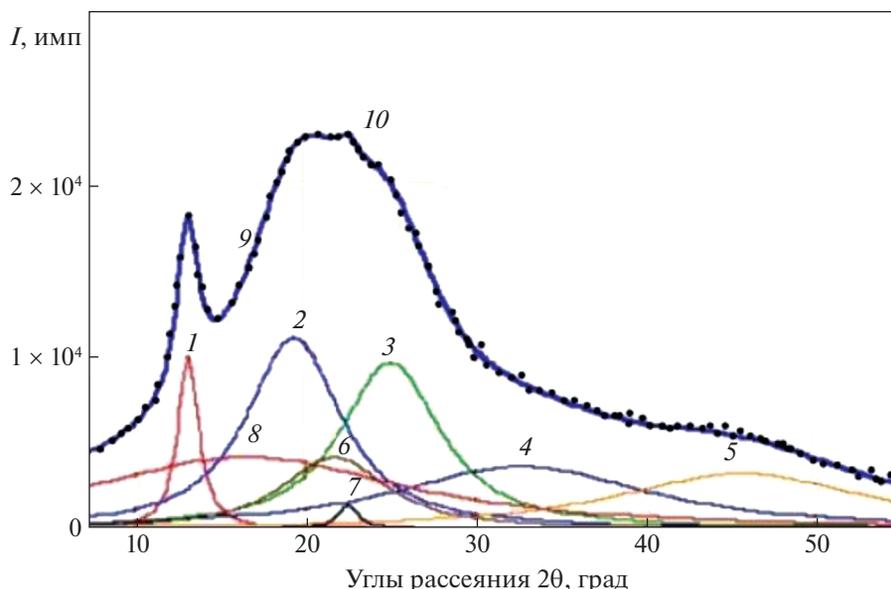
$$C_{cr} = \frac{\sum_1^K J_i - J_K}{\sum_1^K J_i} * 100\%, \quad (12)$$

где  $\sum_1^K J_i$  – интегральная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей образцом НЦ (сумма интегральных интенсивностей всех интерференционных линий и интегральной интенсивности аморфного гало);  $J_K$  – интегральная интенсивность аморфного гало.

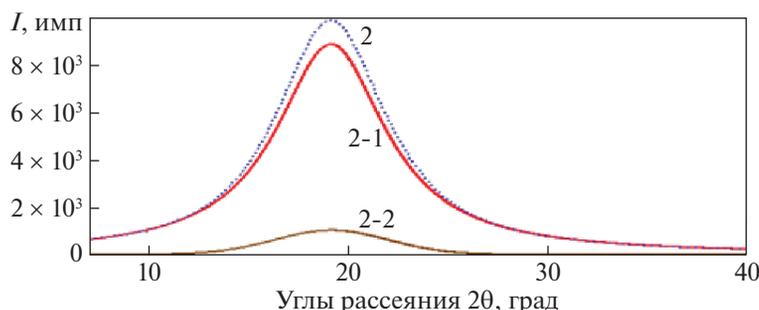
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Аппроксимация экспериментальной дифрактограммы  $J^{obs}(2\theta)$  расчетной дифрактограммой  $J^{calc}(2\theta)$  проводилась при значениях количества интерференционных линий  $k = 4, 5, 6, 7, 8, 9$ . Наилучшая “подгонка” достигалась при наличии в расчетной дифрактограмме  $J^{calc}(2\theta)$  минимум восьми интерференционных линий. В этом случае функция  $S$  в уравнении (3) достигает минимального значения, равного 1.62. Сумма относительных ошибок  $\delta$  для всех 121 измеренных значений экспериментальной дифрактограммы  $J^{obs}(2\theta)$  составила 1.64, а средняя ошибка аппроксимации – 1.36%. Таким образом, можно считать, что  $J^{obs}(2\theta)$  и  $J^{calc}(2\theta)$  совпадают в пределах статистической погрешности (рис. 1).

Значения параметров интерференционных линий  $x_5, A_i, P_i, W_i, i = \overline{1,8}$ , при которых расчетная дифрактограмма  $J^{calc}(2\theta)$  наилучшим образом аппроксимирует экспериментальную дифрактограмму  $J^{obs}(2\theta)$  НЦ  $N = 12.1$ , приведены в табл. 1. Также в этой таблице приведены значения межплоскостных расстояний  $d$ , рассчитанных для каждой интерференционной линии НЦ ( $N = 12.1$ ).



**Рис. 1.** Дифрактограмма нитрата целлюлозы. Линии на рисунке: 1–8 – выделенные интерференционные линии, 9 – расчетная дифрактограмма  $J^{calc}(2\theta)$ , 10 (·) – экспериментальная дифрактограмма  $J^{obs}(2\theta)$ .



**Рис. 2.** Профиль интерференционной линии № 2. Линии на рисунке: 2 – суммарный профиль интерференционной линии, 2-1 – вклад в профиль интерференционной линии распределения Коши, 2-2 – вклад в профиль интерференционной линии распределения Гаусса.

Как видно из результатов расчета ( $x_5 = 0.103$ , рис. 2), профиль интерференционных линий НЦ на крыльях линии хорошо описывается Коши распределением, вблизи максимума линии – смешанным Коши–Гаусса распределением.

Значения межплоскостных расстояний наиболее сильных интерференционных линий, выделенных из дифрактограммы НЦ, с содержанием азота 13% ( $N = 13$ ) приведены в табл. 2. Как можно легко увидеть (строка 2 табл. 2), данные значения

**Таблица 1.** Значения параметров интерференционных линий НЦ  $N = 12.1$

Параметр	Номер интерференционной линии							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$x_5$	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
$A$ , имп.	9850	11090	9660	3630	3200	4160	1350	4180
$W$ , $2\theta$ , град	1.5	6.7	7.04	13.1	17.9	7.4	1.5	22.3
$P$ , $2\theta$ , град	13.0	19.2	24.9	32.6	45.6	21.6	22.4	16.4
$d$ , Å	6.81	4.62	3.58	2.75	1.99	4.11	3.97	5.41

**Таблица 2.** Межплоскостные расстояния наиболее сильных интерференционных линий НЦ

№ п/п	Массовая доля азота в НЦ, %	Межплоскостные расстояния наиболее сильных интерференционных линий НЦ, Å			
1	12.1	6.81	4.62	3.58	4.11
2	13.0	7.08	4.57	3.51	3.97
3	13.0*	7.09	4.52	3.54	4.01
4	13.4**	7.16	4.42	3.58	3.68

Примечание.

\*Данные взяты из работы [3]

\*\*Данные взяты из работы [9]

незначительно отличаются (меньше чем на 1.2%) от значений, полученных из расчета данных рентгенографических исследований специальным образом приготовленных волокон НЦ ( $N = 13$ ) (строка 3 табл. 2) [3].

Анализ результатов рентгенографических исследований ориентированных волокон [3, 9] показывает, что в систему интерференционных линий (рефлексов), характерную для НЦ, входят четыре сильных интерференционных линии нитрата целлюлозы (табл. 2). Данная система рефлексов позволяет идентифицировать исследуемые образцы как НЦ, в которых присутствуют области с трехмерным порядком в расположении макромолекул НЦ. Из табл. 2 и рис. 1 видно, что на дифрактограмме НЦ (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 19\text{--}26^\circ$  расположены три сильные линии.

Небольшая амплитуда и полуширина интерференционной линии 7 (рис. 1) позволяют считать, что данная линия не обусловлена отражением рентгеновских лучей от НЦ.

В рамках структурно-неоднородной модели целлюлозы и ее производных [10] в нитратах целлюлозы существуют аморфные области НЦ (области, в которых имеется только ближний порядок в расположении звеньев макромолекул). Для дифракции рентгеновских лучей на аморфных структурах характерно наличие на дифрактограмме широкого аморфного гало. Анализ значений параметров интерференционных линий, выделенных из дифрактограммы НЦ (табл. 1), показывает, что интерференционная линия 8 имеет существенно большую, чем другие интерференционные линии, полуширину  $W = 22.3^\circ$ , и, скорее всего, данная линия является аморфным гало НЦ. Положение максимума рассчитанного аморфного гало составляет  $d = 5.41 \text{ Å}$  (табл. 1). Данное значение  $d = 5.41 \text{ Å}$  хорошо согласуется с положением первого наиболее интенсивного аморфного гало на дифрактограммах большинства некристаллических (аморфных) полимеров, которое составляет  $d = 4.4\text{--}5 \text{ Å}$  [7].

Расстояния между макромолекулами в кристаллитах НЦ (области в которых имеется трех-

мерный дальний порядок в расположении макромолекул) можно оценить из параметров ее элементарной ячейки. На основании результатов рентгенографических исследований ориентированных волокон НЦ в одних работах, например [3], было определено, что элементарная ячейка кристаллита НЦ является ромбической ячейкой с двумя макромолекулами, проходящими через нее, и с параметрами  $a = 9.00 \text{ Å}$ ,  $b = 12.24 \text{ Å}$ ,  $c = 25.54 \text{ Å}$  (ось  $c$  элементарной ячейки совпадает с осью макромолекулы НЦ. В других, например [9], элементарная ячейка определена как моноклинная ячейка с двумя проходящими через нее макромолекулами и с параметрами  $a = 9.01 \text{ Å}$ ,  $b = 13.24 \text{ Å}$ ,  $c = 25.12 \text{ Å}$  (ось  $c$  элементарной ячейки совпадает с осью макромолекулы НЦ)),  $\gamma = 95^\circ$  элементарной ячейки  $V_a = 2985 \text{ Å}^3$ . В обоих вариантах определения на элементарную ячейку НЦ приходится 10 глюкопиранозных циклов, и расстояние между макромолекулами в ячейке составляет порядка  $7.6\text{--}7.7 \text{ Å}$ .

После ввода в дифракционные кривые  $J_i^C(2\theta)$  поправки на угловые множители интенсивности (поляризационный множитель, множитель Лоренца, геометрический множитель условий съемки) были рассчитаны по формулам (8) и (9) интегральные интенсивности  $I_i$  и интегральные ширины линий  $\beta_i$ , а также найдены максимумы интенсивности (высота) каждой линии  $J_i^{\text{max}}$  (табл. 3).

При оценке вклада микродеформации и мелкодисперсности в уширение интерференционных линий НЦ необходимо учитывать, что разделение эффектов влияния на уширение линий эффективного размера областей когерентного рассеяния и микродеформаций возможно при наличии более одного порядка отражений от каждой системы дифрагирующих плоскостей [6]. Однако на экспериментальных дифрактограммах целлюлозы и ее производных интерференционные линии второго порядка обычно отсутствуют [11].

После разделения интерференционных линий нитрата целлюлозы, были рассчитаны действительные коэффициенты Фурье ( $F$ ) для каждой

**Таблица 3.** Параметры интерференционных линий НЦ после учета поправки на угловые множители интенсивности

Параметр	Номер интерференционной линии							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$J_i^{max}$ имп.	65	148	246	168	313	79	27	67
$\beta_i, 2\theta$ , град	2.83	16.60	13.65	24.38	28.69	15.58	2.48	66.70
$J_i$	183	2450	3359	4106	8970	1238	67	4421
$J_i$ , отн.ед.	1%	10%	14%	17%	35%	5%	0%	18%
$D_i, \text{Å}$	31.4	5.4	6.6	–	–	5.8	36.3	–

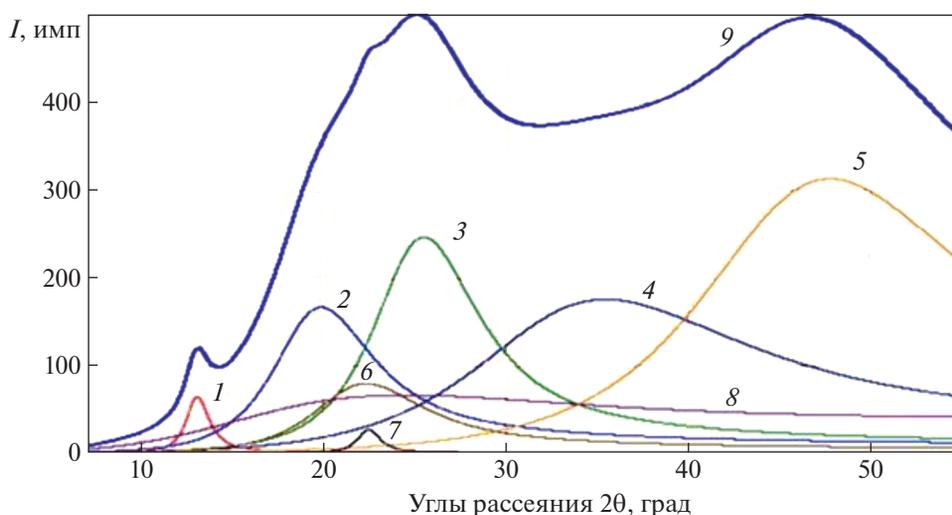
интерференционной линии НЦ (рис. 4). Полученные экспериментально полуширины интерференционных линий НЦ существенно выше полуширин интерференционных линий от кристаллических веществ в исследуемых интервалах углов дифракции. Поэтому можно предположить, что коэффициенты Фурье интерференционных линий НЦ будут равны коэффициентам истинной кривой физического уширения.

Вид зависимости действительных коэффициентов Фурье (рис. 4), нормированных к единице, а также их порядковый номер позволяют заключить, что уширение интерференционных линий не может быть обусловлено главным образом микродеформациями в кристаллитах НЦ [12]. Следовательно, уширение интерференционных линий обусловлено малыми размерами областей когерентного рассеяния НЦ.

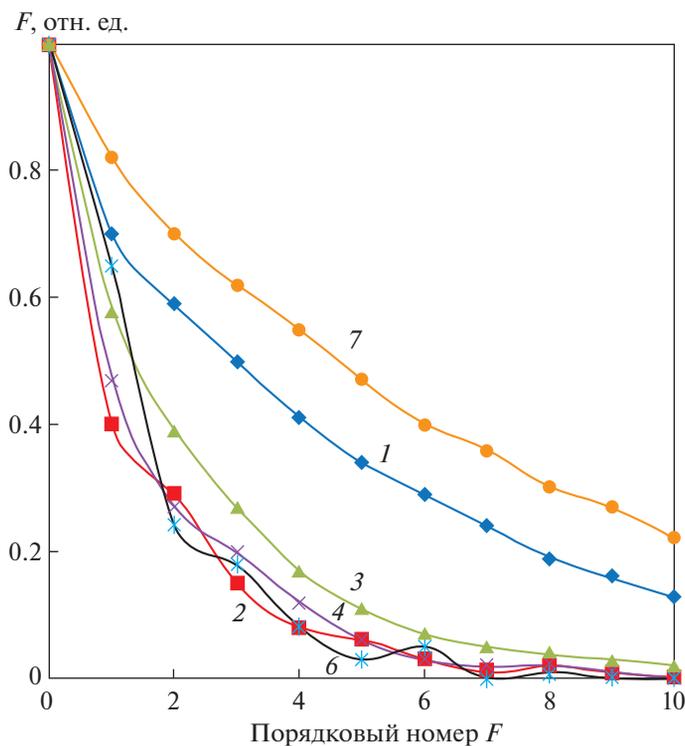
Расчет значений эффективных размеров  $D_i$  областей когерентного рассеяния (ОКР) НЦ в направлении, перпендикулярном отражающим плоско-

стям, проводился для наименее размытых интерференционных линий НЦ (табл. 3) согласно формуле (10).

Как видно из табл. 3, размеры ОКР НЦ в одном из кристаллографических направлений ( $D_1 = 3.14$  нм) в несколько раз превышает размеры ОКР в трех других кристаллографических направлениях, значения которых сравнимы между собой ( $D_2 = 0.54$  нм,  $D_3 = 0.66$  нм,  $D_6 = 0.58$  нм), т.е. по форме ОКР НЦ подобны стержню с размером ОКР НЦ по оси стержня равным  $D_1 = 3.14$  нм. Рассчитанные размеры ОКР НЦ имеют одинаковый порядок с размерами строительных блоков (большие молекулы, кластеры, частицы вещества или зерна поликристалла) наноматериалов [13]. Наноразмеры областей когерентного рассеяния приводят к существенному размытию дифракционных пиков. Такое размытие дифракционных пиков типично для наноматериалов. Три широких дифракционных пика НЦ, расположенных в узком интервале углов дифракции  $2\theta = 19\text{--}26^\circ$ ,



**Рис. 3.** Дифрактограмма НЦ, скорректированная на угловые коэффициенты интенсивности. Линии на рисунке: 1–8 — выделенные интерференционные линии  $J_i^C(2\theta)$ , скорректированные на угловые коэффициенты интенсивности  $PLG$ , 9 — расчетная дифрактограмма  $J^{calc}(2\theta)$ , скорректированная на угловые коэффициенты интенсивности  $PLG$ .



**Рис. 4.** Зависимость действительных коэффициентов Фурье профиля интерференционных линий НЦ от их порядкового номера.

перекрываются между собой и создают видимость “одного пика”.

Во многих работах, например [14, 15], обращают внимание на “размерный эффект”, когда наноразмеры вещества влияют на свойства исследуемого материала. Модель, в которой НЦ представляется в качестве наноматериала, возможно, предложит новый подход к изучению свойств НЦ.

Значения степени кристалличности НЦ, полученные разными авторами, находятся в широком диапазоне. Так, в работе [16] указывается, что НЦ – полимер с высокой степенью упорядоченности, степень кристалличности которого составляет 50–70%. В работе [1] значения степени кристалличности в исследованных образцах НЦ находятся в интервале 39–56%, в работе [17] значения степени кристалличности в исследованных образцах находятся в интервале 15–22%. Не вдаваясь в данной работе в анализ методик расчета степени кристалличности НЦ, заметим, что суммарная интегральная интенсивность только наиболее сильных и наименее размытых линий НЦ (линии 1, 2, 3, 6 на рис. 1) составляет 30% (табл. 3) от общей интегральной интенсивности НЦ ( $N = 12.1$ ). Данный факт позволяет утверждать, что степень кристалличности в исследуемых в настоящей работе образцах НЦ не может быть менее 30%.

Произведя декомпозицию дифрактограммы НЦ, вычислив интегральные интенсивности интерференционных линий и аморфного гало НЦ, был произведен расчет степени кристалличности  $S_{cr}$  НЦ согласно формуле (12). Степень кристалличности обоих исследуемых образцов НЦ ( $N = 12.1$  и  $N = 13.0$ ) составила, соответственно, 82 и 83%. Полученные расчетные значения согласуются с представленным выше утверждением.

## ВЫВОДЫ

1. Аппроксимация интерференционных линий нитрата целлюлозы комбинированным Коши–Гаусс распределением (распределение псевдо-Войта) позволяет декомпозировать дифрактограмму НЦ на ее составляющие и измерить величину параметров интерференционных линий НЦ: положение, полуширину (уширение), максимальную интенсивность.

2. На дифрактограмме НЦ (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 19\text{--}26^\circ$  расположены три сильные линии нитрата целлюлозы.

3. Уширение, размытость интерференционных линий нитрата целлюлозы и, как следствие, общий вид профиля дифрактограммы НЦ, в которой интерференционные линии перекрываются в широком интервале углов дифракции, обу-

словлены малыми размерами областей когерентного рассеяния НЦ.

4. Эффективные размеры областей когерентного рассеяния по различным кристаллографическим направлениям колеблются от 0.5 до 3 нм и сравнимы с размерами строительных блоков наноматериалов.

Составная часть работы выполнена в рамках темы государственного задания ИПХФ РАН № АААА-А19-119101690058-9.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касько Н.С., Кандауров В.П. Исследование межмолекулярного взаимодействия нитратов целлюлозы с нуклеофильными реагентами // Химия растительного сырья, 1997. № 1. С. 34.
2. Александров А.А., Шипина О.Т., Петров Е.С., Гильмаров Р.З. Исследование структуры модифицированных нитратов целлюлозы 2,4,6-тринитропиридин-N-оксидом // Вестник КГТУ, 2012. Т. 15. № 8. С. 35.
3. Meader D., Atkins E.D.T., Happey F. Cellulose trenitrate: molecule conformation and packing considerations // Polymer, 1978. V. 19. № 12. P. 1371.
4. Андреев Б.Г., Артамонов М.А., Ломадуров В.Ф. Автоматический рентгеновский дифрактометр // А.с. № 1626868 (СССР), 1990.
5. Powell M.J.D. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives // Computer Journal. 1964. V. 7. P. 155.
6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: пер. с фран. М., 1961. 604 с.
7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 4-е изд., переработанное и дополненное. М., 2007. 576 с.
8. Вундерлих Б. Физика макромолекул: пер. с англ. М., 1976. Т. 1. 624 с.
9. Свиридов А.Ф., Мясникова Р.М., Титова Е.Ф., Цванкин Д.Я., Перцин А.И. Рентгенографическое и электронно-микроскопическое изучение системы нитратцеллюлозы – формальглицерина // Кристаллография, 1984. Т. 29. Вып. 2. С. 247.
10. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
11. Целлюлоза и ее производные. Под редакцией Н. Байклз и Л. Сегала: пер. с англ. М., 1974. Т. 1. 499 с.
12. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., Л., 1952. 589 с.
13. Ткачев А.Г., Шубин И.Н., Пасько А.А., Пасько Т.В., Меметов Н.Р., Баранов А.А. Диагностика физико-механических характеристик наноматериалов. Часть 1. Тамбов: ФГБОУ ВПО “ТГТУ”, 2014. 96 с.
14. Губин С.А., Маклашова И.В., Джеллилова Е.И. Оценка влияния размера, формы и внутренней структуры на фазовое равновесие нанокристаллов графита и алмазов // Российские нанотехнологии, 2015. Т. 10. № 1–2. С. 18.
15. Efremov V.P., Zakatilova E.I., Maklashova I.V., Shevchenko N.V. Thermal stability of detonation-produced micro and nanodiamonds // Journal of Physics: Conf. Series, 2018. V. 946. P. 012107.
16. Жегров Е.Ф., Милёхин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. 2. Технология. М.: РИЦ МГУП им. И. Фёдорова, 2011. 551 с.
17. Herrmann M., Förster-Barth U., Böhnlein-Mauß J., Bohn M.A. Investigations of nitrocellulose using X-ray diffraction // Proceedings of the 5th International Nitrocellulose Symposium. Spiez, Switzerland, 2012.

Vestnik Natsional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta “MIFI”, 2021, vol. 10, no. 3, pp. 208–216

## Study of the Structural Characteristics of Cellulose Nitrate by Wide Angle X-Ray Diffractometry

V. F. Lomadurov<sup>a, #</sup>, A. F. Voronkov<sup>f</sup>, V. S. Smirnov<sup>a</sup>, Yu. B. Kalmykov<sup>g</sup>, and T. V. Gubina<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

<sup>b</sup> National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

<sup>c</sup> Federal Center for Dual-Use Technologies Soyuz, Dzerzhinskiy, Moscow oblast, 140090 Russia

<sup>#</sup>e-mail: v.f.lomadurov@gmail.com

Received May 13, 2021; revised May 14, 2021; accepted May 25, 2021

**Abstract**—An approach to the computer solution of the problem of separating interference lines overlapping in a wide range of diffraction angles from an X-ray diffraction pattern of cellulose nitrate is presented. The results of calculations showed that the diffraction pattern of cellulose nitrate (CuK<sub>α</sub> radiation) in the range of angles 2θ = 19°–26° includes three strong interference lines of cellulose nitrate. Three broad interference lines of cellulose nitrate located in a narrow range of diffraction angles 2θ = 19°–26° overlap and create a “single peak.” An analysis of the calculated results has shown that the effective sizes of the regions of coherent scattering of cellulose nitrate along different crystallographic directions vary from 0.5 to 3.0 nm and

are comparable with the sizes of building blocks of nanomaterials. The nanosize of the coherent scattering regions leads to a significant smearing of the interference lines. This blurring of cellulose nitrate interference lines is typical of nanomaterials. The blurring of the interference lines of cellulose nitrate and, as a consequence, the general view of the diffraction pattern of cellulose nitrate is due to the small size of the coherent scattering regions of the test substance. It is shown that the degree of crystallinity of the studied samples of nitrocellulose cannot be less than 30%. The calculated degrees of crystallinity are 82 and 83% for the two studied samples of nitrocellulose.

**Keywords:** cellulose nitrate (NC), energy materials, nanomaterials, XRPD (X-Ray Powder Diffraction), WAXD (Wide Angle X-ray Diffraction), cellulose nitrate diffraction pattern decomposition, pseudo-Voigt function, amorphous halo, CrI (Crystallinity Index), size of coherent scattering region

DOI: 10.1134/S2304487X21030081

## REFERENCES

1. Kasko N.S., Kandaurov V.P. Issledovanie mezhmolekulyarnogo vzaimodeistviya nitratov tcelliuozy s nukleofilnymi reagentami [Study of the intermolecular interaction of cellulose nitrates with nucleophilic reagents]. *Khimiia rastitel'nogo Syria*, 1997, no. 1, pp. 34–38. (in Russian)
2. Aleksandrov A.A., Shipina O.T., Petrov E.S., Gilmarov R.Z. Issledovanie struktury modifitsirovannykh nitratov tcelliuozy 2,4,6 trinitropiridin-N-oksidom [Study of the structure of modified cellulose nitrates 2,4,6 with trinitropyridine-N-oxide]. *Vestnik KGTU*, 2012, vol. 15, no. 8, pp. 35–37. (in Russian)
3. Meader D., Atkins E.D.T., Happey F. Cellulose trenitrate: molecular conformation and packing considerations. *Polymer*, 1978, vol. 19, no. 12, pp. 1371–1374.
4. Andreev B.G., Artamonov M.A., Lomadurov V.F. *Avtomaticheskii rentgenovskii diffraktometr* [Automatic X-ray diffractometer]. Certificate of authorship, 1990. no. 1626868 (USSR), (in Russian)
5. Powell M.J.D. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *Computer Journal*, 1964, vol. 7, pp. 155–162.
6. Gine A. *Rentgenografiia kristallov. Teoriya i praktika* [X-ray diffraction of crystals. Theory and practice]. Moscow, 1961. 604 p. (in Russian)
7. Tager A.A. *Fiziko-khimiia polimerov. 4-e izd., pererabotannoe i dopolnennoe* [Physicochemistry of polymers. 4th ed., Revised and enlarged]. Moscow, 2007, 576 p. (in Russian).
8. Wunderlich B. *Macrocolecular physics*. New York, 1976, vol. 1, 624 p.
9. Sviridov A.F., Miasnikova R.M., Titova E.F., Tcvankin D.I.A., Pertcin A.I. Rentgenograficheskoe i elektronno-mikroskopicheskoe izuchenie sistemy nitratchelliuozy-formalglitserina [X-ray and electron microscopic study of the cellulose nitrate – formalglycerol system]. *Kristallografiia*, 1984, vol. 29, no. 2, pp. 247–251. (in Russian)
10. Rogovin Z.A. *Khimiia chelliuozy* [Cellulose chemistry]. Moscow, 1972. 520 p.
11. Bikales N.M., Segal L. *Cellulose and cellulose derivatives*. New York-London: Wiley-Interscience, 1974. Pt. 4, 499 p.
12. Kitaigorodskii A.I. *Rentgenostrukturnyi analiz melkokristallicheskih i amorfnykh tel* [X-ray structural analysis of fine-crystalline and amorphous solids]. Moscow, 1952. 589 p. (in Russian)
13. Tkachev A.G., Shubin I.N., Pasko A.A., Pasko T.V., Memetov N.R., Baranov A.A. *Diagnostika fiziko-mekhanicheskikh kharakteristik nanomaterialov* [Diagnostics of the physical and mechanical characteristics of nanomaterials]. Tambov: FGBOU VPO “TGTU”, 2014. Pt.1, 96 p. (in Russian)
14. Gubin S.A., Maklashova I.V., Dzhelilova E.I. Ocenka vliyaniya razmera, formy i vnutrennej struktury na fazovoe ravnovesie nanokristallov grafita i almazov. [Estimation of the influence of the size, shape and internal structure on the phase equilibrium of graphite and diamond nanocrystals]. *Rossijskie nanotekhnologii*, 2015, vol. 10, no. 1–2. P. 18. (in Russian)
15. Efremov V.P., Zakatilova E.I., Maklashova I.V., Shevchenko N.V. Thermal stability of detonation-produced micro and nanodiamonds. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2018, vol. 946, P. 012107.
16. Zhegrov E.F., Milekhin I.U.M., Berkovskaya E.V. *Khimiya i tekhnologiya ballistnykh porokhov, tverdyykh raketnykh i spechialnykh topliv* [Chemistry and technology of ballistic powders, solid rocket and special fuels]. Moscow: RICH MGUP im. I. Fedorova, 2011. Pt. 2, 551 p. (in Russian)
17. Herrmann M., Förter-Barth U., Böhnlein-Mauß J., Bohn M.A. Investigations of nitrocellulose using X-ray diffraction. *Proc. 5th Int. Nitrocellulose Symposium*. Spiez, Switzerland, 2012.