

тационное моделирование методом статистических испытаний (Монте-Карло).

Процесс моделирования статистической деструкции включает операции: генерацию графа, имитирующего анализируемую топологическую структуру макромолекулы, узлами которого являются мономерные звенья, а ребрами – связи между ними; нумерацию ребер графа; многократное «разыгрывание» номеров удаляемых ребер (т.е. номеров разрываемых связей); подсчет числа и размеров фрагментов ( $x$ -меров), образующихся в результате разрыва связей; построение дифференциальных кривых распределения  $x$ -меров по молекулярным массам (кривых ММР).

В ходе исследования процесса делигнификации древесины рассмотрены такие структуры: линейная; дендровидная с разветвлениями от каждого узла; дендровидная с редкими нерегулярными (случайными) разветвлениями; сетчатая нерегулярная (с разной степенью «сшивки»). Две первые структуры включены в исследование в качестве тестов для оценки информативности и точности метода.

Установлено, что статистическая деструкция полимеров с унимодальным исходным ММР и сложной (дендровидной и сетчатой) топологической структурой макромолекул сопровождается появлением бимодальных кривых ММР образующихся продуктов разрушения. Следствием существования циклов (внутримолекулярных «сшивок») в макромолекулах является увеличение массовой доли и степени полимеризации высокомолекулярных фракций и уменьшение доли низкомолекулярных фракций в продуктах разрушения. По мере увеличения степени деструкции кривые ММР становятся унимодальными. Моделирование позволяет проследить изменение вида и параметров ММР полимера в зависимости от топологической структуры макромолекул. Этот прием успешно использован авторами сообщения при анализе особенностей промышленных способов делигнификации древесины.

#### **ПОЛИЭКСПОНЕНЦИАЛЬНАЯ КИНЕТИКА КАК АППАРАТ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ**

Пен В.Р., Шапиро И.Л., Мирошниченко И.В.  
*Сибирский государственный технологический  
университет  
Красноярск, Россия*

Согласно современным представлениям о кинетике реакций в конденсированных средах, существует несколько кинетических режимов, зависящих от отношения времен релаксации системы и ее пребывания вблизи энергетического барьера. Когда это отношение достаточно велико, уравнение кинетической кривой приобретает форму интегрального уравнения Фредгольма

первого рода. В уравнение входит функция распределения констант скоростей, характеризующая неоднородность реагирующего вещества. Такой режим называется полиэкспоненциальным (полихронным). Он наблюдается в средах с малой подвижностью, в том числе с участием полимеров, и обусловлен, как правило, энергетической неоднородностью связей во вступающих в реакцию соединениях, стохастической природой влияния растворителя на элементарный акт химического взаимодействия, медленной релаксацией системы.

Типичным примером процесса с полихронной кинетикой является промышленная делигнификация древесины. Лигнин представляет собой нерегулярный полимер со связями разных типов между мономерными фенилпропановыми звеньями и со сложной топологической структурой, а его разрушение с последующим диффузионным удалением протекает в среде анизотропной лигноуглеводной матрицы.

Для вычисления функции плотности распределения констант скоростей по экспериментальным данным требуется решение уравнения Фредгольма. Эта задача «некорректна по Адамару». Существуют разные методы нахождения приближенных решений. Их использование связано с принятием ряда ограничений и произвольных допущений и не всегда приводит к желаемому результату.

Авторами сообщения выполнен сравнительный анализ нескольких предложенных методов решения (метод характеристических времен, дифференциальный, Тихонова). Хотя все проверенные методы при обработке результатов щелочной и окислительной делигнификации древесины дали не сильно различающиеся (сопоставимые по точности аппроксимации) решения, предпочтение отдано методу Тихонова как наиболее теоретически обоснованному, устойчивому и информативному. Его использование позволило получить адекватные уравнения кинетики натронной, сульфатной, натронно-антрахиноновой и пероксидной делигнификации.

#### **ПРИНЦИП ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ В КИНЕТИКЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ**

Пен В.Р., Шапиро И.Л.  
*Сибирский государственный технологический  
университет  
Красноярск, Россия*

Исследование кинетики щелочной делигнификации древесины выявило полихронный характер протекающего процесса деградации лигнина – одного из основных полимерных компонентов древесного вещества. Анализ свойств распределения массовых долей его кинетических ансамблей по эффективным значениям энергии