

ПРИНЦИП ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ В КИНЕТИКЕ
ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Пен В.Р., Шапиро И.Л.

Сибирский государственный технологический университет

Красноярск, Россия; e-mail 2507rz@mail.ru

PRINCIPLE OF LINEARITY OF THE FREE ENERGIES IN WOOD DELIGNIFICATION
KINETICS

Pen V.R., Shapiro I.L.

Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, Russia

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 активации E и предэкспоненциальных множителей уравнения Аррениуса A в процессах натронной, натронно-антрахиноновой и сульфатной промышленной варки целлюлозы показал, что между E и $\ln A$ существует линейная зависимость. Это явление, известное как кинетический компенсационный эффект, распространено в химической, биологической и физической кинетике и проявляется главным образом в жидкофазных и твердофазных системах, в том числе в полимерах. Появление эффекта может быть теоретически обосновано, если интерпретировать набор кинетических ансамблей лигнина как реакцию серию, члены которой имеют энтропийно-энергетические характеристики, связанные принципом линейности свободных энергий.

Деструкция лигнина при щелочной делигнификации является следствием разрыва главным образом алкил-арильных эфирных связей между фенилпропановыми мономерными звеньями макромолекул. Существование кинетического компенсационного эффекта дает основание полагать, что основные процессы деструкции протекают с участием единого ядра активированного комплекса, т.е. кинетические ансамбли лигнина как субъекта полихронной кинетики могут рассматриваться в качестве членов реакционной серии с одинаковыми реакционными центрами и разным «окружением».

Следствием обсуждаемого механизма являются наблюдавшиеся в экспериментах изокинетические соотношения – линейные связи между энтропией и энтальпией реакций с участием кинетических ансамблей, а также существование изокинетических температур

порядка 500...510 К, при которых константы скоростей одноподобных реакций деструкции для всех кинетических ансамблей лигнина одинаковы.

В рамках теории переходного состояния Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (теория РРКМ), развитой М.Шахпароновым для неидеальных систем, впервые получены оценки трансмиссионных коэффициентов для реакций щелочной деструкции лигнина при изокинетических температурах.