

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](mailto: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-антрахинонной 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.