

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЖИДКОСТЯМИ

*К. П. Мищенко, С. Л. Талмуд, В. И. Янинова*

Применение законов термодинамики при изучении взаимодействия высокомолекулярных веществ с жидкостями может дать плодотворные результаты. В частности, очень важно знать изменение энталпии системы, сопровождающее исследуемый процесс.

Изменение энталпии системы — это необратимая интегральная теплота процесса взаимодействия полимера с исследуемой жидкостью, измеренная в калориметре при постоянном давлении.

Цель настоящей работы — количественная оценка энергетических эффектов, сопровождающих взаимодействие целлюлозы с различными жидкостями, и выяснение возможности теоретического расчета хотя бы некоторых из отдельных эффектов, входящих в поддающийся непосредственному измерению суммарный тепловой эффект.

## Экспериментальная часть и теоретические расчеты

В этой работе исследованы следующие целлюлозы: стандартная хлопковая, сульфитная беленая вискозная, сульфитная беленая марки РБ, сульфитная небеленая, сульфатная беленая, сульфатная небеленая.

Определение интегральных теплот взаимодействия целлюлозы с различными жидкостями проведено на калориметре обычного типа, предназначенного для измерения теплотворной способности топлива [1]. Работа проводилась в условиях, аналогичных описанным в [2]. Точность определений в наших опытах составляла 1,3% для величин порядка 13—15 калорий и 5,3% для величин 1,6—3,5 калорий.

Для исследования выбраны следующие жидкости: вода, гексан, бутиловый спирт, пропиловый спирт, этиленгликоль. Такой выбор дает возможность проследить связь между различными по своей природе жидкостями, с одной стороны, и их взаимодействием с целлюлозой — с другой. Наибольшее внимание уделено изучению взаимодействия целлюлозы с водой, так как все основные процессы производства целлюлозы и бумаги протекают в водной среде.

В табл. 1 приведены термохимические экспериментальные и расчетные данные.

Полученные нами величины теплот взаимодействия целлюлозы с водой соответствуют данным других исследователей [3—5].

На рис. 1 изображена графическая зависимость изменения температуры от продолжительности опыта при взаимодействии вискозной целлюлозы с этиленгликolem, пропиловым и бутиловым спиртами. Точно определить предельный подъем температуры по этим графикам невозможно, поэтому мы ограничились ориентировочным расчетом теплового эффекта при этих взаимодействиях. С этиленгликолем мы получили величину теплового эффекта 23 кал/г, с пропиловым спиртом 10 кал/г, с бутиловым — 4 кал/г. Разумеется, эти величины могут служить только для относительной характеристики зависимости теплового эффекта от свойств жидкостей.

Здесь приведены данные только для вискозной целлюлозы. Подобные результаты получены и для остальных технических целлюлоз.

По зафиксированным калориметром теплотам взаимодействия формально рассчитаны величины удельной поверхности целлюлозы при учете, что наблюдаемый тепловой эффект, отвечающий изотермическому необратимому изменению энталпии системы, представляет собою в чистом виде только теплоту смачивания. Этот метод расчета подробно описан в статье [6]. Подобные расчеты проведены для всех исследуемых целлюлоз в случае смачивания водой и гексаном. Данные сопоставлены в табл. 1.

Параллельно мы определяли величины удельной поверхности различных типов целлюлозы двумя резко отличающимися методами: по адсорбции паров азота при температуре  $-195,8^{\circ}$  и ионообменным методом. Результаты сведены в табл. 1.

По нашему мнению, тепловой эффект, наблюдаемый при взаимодействии целлюлозы с любой жидкостью, является суммой ряда эффектов, связанных с различными процессами, происходящими при соприкосновении целлюлозы с жидкостью. Здесь могут иметь место адсорбция, гидратация или сольватация, заполнение микро- и макропор, набухание, растворение некоторых примесей. Нет сомнения в том, что удельный вес каждого из этих слагаемых различен для различных жидкостей и типов целлюлозы.

Разумеется, конечной целью изучения этих явлений должно было бы быть разделение всех эффектов и измерение или вычисление каждого из них в отдельности. Однако такая задача пока полностью неразрешима. Небольшой шаг в этом направлении можно сделать, применяя метод расчета теплоты адсорбции по изотерме, предложенный Берингом и Серинским [7]. Это дает возможность оценить по

Таблица 1

Термохимические экспериментальные и расчетные данные для различных целлюлоз

Наименование исследуемой целлюлозы	Удельная поверхность целлюлозы в м <sup>2</sup> /г определенная					
	по ионообменному методу при комнатн. темп.	по адсорбции паров азота при $t = -195,8^{\circ}\text{C}$	по теплоте смачивания целлюлозы водой	по теплоте смачивания целлюлозы гексаном	по теплоте смачивания целлюлозы водой	по теплоте смачивания целлюлозы гексаном
Стандартная хлопковая целлюлоза	11,0	1,6	0	0	17	145
Сульфитная беленая целлюлоза марки РВ	15,6	3,5	Главный период расщепления за пределы возможности точных измерений	64	2,2	303
Сульфитная беленая вискозная целлюлоза	17,3	3,6	Ориентировочную оценку тепловых эффектов см. в тексте	99	—	312
Сульфатная беленая целлюлоза	16,5	3,7		145	—	347
Сульфатная беленая целлюлоза	16,6	—		167	—	589
Сульфатная беленая целлюлоза	12,0	3,5		112	—	424
						303

Примечание. Здесь  $\varepsilon^*$  — диэлектрическая постоянная,  $\mu$  — дипольный момент при  $t = 25^{\circ}\text{C}$ .

крайней мере долю теплоты, падающую на адсорбцию. Мы использовали для этой цели изотермы адсорбции паров азота при температуре  $-195,8^{\circ}$ , полученные нами для стандартной хлопковой целлюлозы и сульфитной беленой целлюлозы марки РБ.

Основываясь на потенциальной теории адсорбции, Беринг и Серпинский [7] вывели следующую зависимость:

$$q = Q - \lambda = \alpha RT^2 \left| \frac{\partial \ln h}{\partial \ln a} \right|_T - RT \ln h, \quad (1)$$

где  $Q$  — искомая дифференциальная теплота адсорбции,  $q$  — чистая теплота адсорбции \*,  $\lambda$  — теплота конденсации адсорбата,  $\alpha$  — термический

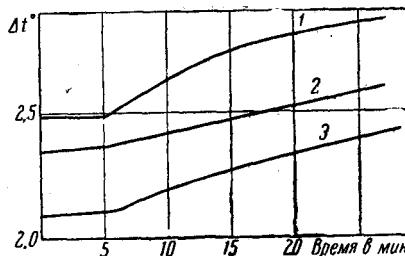


Рис. 1

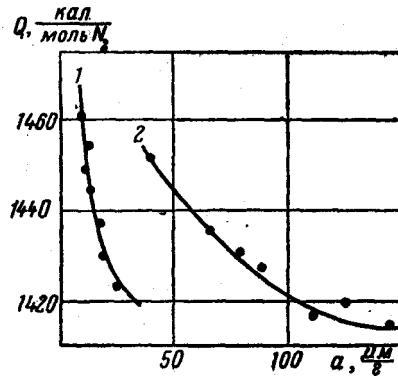


Рис. 2

Рис. 1. Изменение температуры при взаимодействии целлюлозы с этиленгликолем — 1, бутиловым спиртом — 2 и пропилическим спиртом — 3

Рис. 2. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров  $N_2$  при  $195,8^{\circ}$  от величины адсорбции на сульфитной беленой целлюлозе марки РБ — 1 и стандартной хлопковой целлюлозе — 2

коэффициент объемного расширения адсорбата. Значение выражения  $|\partial \ln h / \partial \ln a|_T$  мы находим графически. Для стандартной хлопковой целлюлозы  $|\partial \ln h / \partial \ln a|_T = 1,04$ . Термический коэффициент объемного расширения  $\alpha$  для азота равен 0,003667 [8]. Теплота конденсации  $\lambda = 1,333 \text{ ккал/моль}$  [9].

Подставляя полученные значения в формулу (1), получаем значения чистой теплоты адсорбции  $q$  для всех точек изотермы, откуда вычисляем дифференциальную теплоту адсорбции  $Q$ . В табл. 2 приведены результаты расчета для стандартной хлопковой целлюлозы и сульфитной беленой целлюлозы марки РБ.

На рис. 2 представлена графическая зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров азота от количества азота, адсорбированного на сульфитной беленой целлюлозе марки РБ (кривая 1) и на стандартной хлопковой целлюлозе (кривая 2).

Чтобы оценить роль теплоты адсорбции при взаимодействии целлюлозы с водой, мы рассчитали чистую теплоту адсорбции паров воды по методу Беринга и Серпинского; для этого использованы изотермы адсорбции паров воды на целлюлозе, полученные для хлопковой целлюлозы Усмановым и Каргином [10], для технических целлюлоз Штаммом [11], а также Ассагом, Хаасом и Пурвесом [12].

В табл. 3 сведены конечные расчетные данные зависимости теплоты адсорбции паров воды на целлюлозе от величины адсорбции.

\* Этот термин, примененный авторами упомянутой статьи, представляет собой, как видно из уравнения (1), дифференциальную теплоту адсорбции за вычетом теплоты конденсации адсорбата.

Таблица 2

Значения  $q$  и  $Q$  в зависимости от  $P/P_s$  и  $a$  при адсорбции  $N_2$  на целлюлозе

Стандартная хлопковая целлюлоза				Сульфитная беленая целлюлоза марки РВ			
$P/P_s$	$a$ , в милли- молях $N_2$	$q$ , кал/моль $N_2$	$Q$ , кал/моль $N_2$	$P/P_s$	$a$ , в миллимо- лях $N_2$	$q$ , кал/моль $N_2$	$Q$ , кал/моль $N_2$
0,072	0,039	120,7	1453,7	0,095	0,010	128,4	1461,4
0,131	0,066	103,5	1436,5	0,120	0,011	121,7	1454,7
0,159	0,079	100,1	1433,0	0,144	0,012	116,5	1449,5
0,193	0,089	94,3	1427,3	0,167	0,014	112,3	1445,3
0,229	0,113	87,1	1420,0	0,221	0,017	104,2	1437,2
0,246	0,127	84,2	1417,2	0,290	0,021	96,5	1429,5
0,290	0,144	82,2	1415,2	0,344	0,026	91,6	1424,6

Таблица 3

Зависимость теплоты адсорбции паров воды на целлюлозе от величины адсорбции

$P/P_s$	хлопковой [10]		технической [11]		технической [12]	
	$q$ , кал/г	$a$ , в миллимо- лях $H_2O$	$q$ , кал/г	$a$ , в миллимо- лях $H_2O$	$q$ , кал/г	$a$ , в миллимо- лях $H_2O$
0,2	0,36	1,77	0,52	2,77	0,52	2,77
0,3	0,35	2,33	0,48	3,33	0,50	3,44
0,4	0,32	2,55	0,47	4,16	0,47	4,16
0,5	0,31	3,38	0,39	4,44	0,44	5,00
0,6	0,30	3,95	0,34	5,00	0,42	6,10
0,7	0,27	4,55	0,29	5,55	0,37	7,20

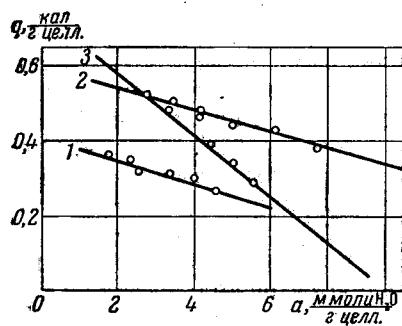


Рис. 3

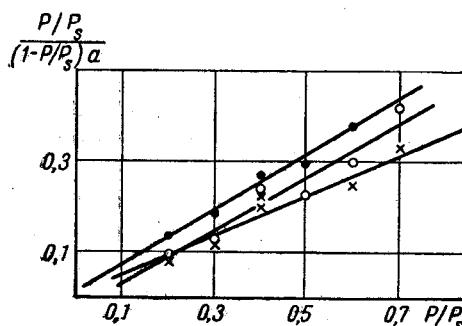


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость чистой теплоты адсорбции паров воды от величины адсорбции при  $25^\circ$  на стандартной хлопковой целлюлозе — 1 и технических целлюлозах — 2, 3

Рис. 4. Изотермы адсорбции паров воды на целлюлозе в координатах уравнения БЭТ; ● — изотерма Усманова и Каргина, ○ — изотерма Штамма, × — изотерма Ассада, Хааса и Пурвеса

На рис. 3 изображена графическая зависимость теплоты адсорбции паров воды на целлюлозе  $q$  от величины адсорбции  $a$ . Рис. 4 содержит изотермы адсорбции паров воды на различных целлюлозах в координатах уравнения БЭТ.

### Обсуждение полученных результатов и литературных данных

По мнению многих исследователей [3,4], выделение теплоты при взаимодействии целлюлозы с водой происходит, в основном, за счет присоединения молекул воды к гидроксильным группам целлюлозы. Если бы все гидроксильные группы были свободны, как, например, у крахмала, имеющего идентичный целлюлозе химический состав, то количество выделяющейся при взаимодействии целлюлозы с водой теплоты было бы значительно больше, чем это наблюдается. Если эта точка зрения правильна, то, по-видимому, значительно меньшая способность целлюлозы связывать воду может быть объяснена тем, что не все гидроксильные группы могут взаимодействовать с молекулами воды; часть этих групп взаимно насыщена за счет возникающих поперечных связей между соседними макромолекулами. Наличие таких связей подтверждается прочностью целлюлозного волокна и увеличением гидрофильности целлюлозы с ростом степени ее деструкции. Очевидно, при деструкции происходит разрыв определенной части связей между макромолекулами, в результате чего увеличивается количество свободных гидроксильных групп.

С этой точки зрения полученные нами величины теплот взаимодействия целлюлозы с различными жидкостями вполне закономерны. Хлопковая целлюлоза не подвергается сильному химическому или механическому воздействию при обработке. Технические же целлюлозы при варке, отбелке и т. д. претерпевают влияние высокой температуры и химических реагентов, в результате чего первоначальная структура волокон сильно разрушается, разрыхляется и дезориентируется, а это сказывается на физико-химических свойствах и реакционной способности волокнистых материалов. Соответственно этому, для стандартной хлопковой целлюлозы нами получены меньшие значения теплот взаимодействия ее с жидкостями (11 кал/г в случае воды, 1,7 кал/г в случае гексана), чем для технических целлюлоз (15—17 кал/г в случае воды и 3,6 кал/г в случае гексана). Следует отметить, что для технических целлюлоз значения теплот взаимодействия тем выше, чем в более жестких условиях происходила очистка целлюлозы.

Если исходить из общепризнанных представлений, по которым теплота при взаимодействии целлюлозы с жидкостями выделяется главным образом за счет связывания молекул последних с гидроксильными группами молекул целлюлозы, то теплота взаимодействия целлюлозы с гексаном должна быть близка к нулю. Однако этого не наблюдается. Хотя величина  $\Delta H$  для гексана для всех типов целлюлозы значительно ниже, чем для воды, все же это определенная величина, характеризующая энергетический эффект, имеющий место при взаимодействии целлюлозы с гексаном. Этот факт свидетельствует о том, что при взаимодействии целлюлозы с жидкостями активными центрами являются не только гидроксильные группы. В случае гексана, несомненно, имеют место другие взаимодействия за счет дисперсионного эффекта и поляризации, величина которых неодинакова для различных жидкостей.

В опытах с этиленгликолем, проциловым и бутиловым спиртами для стандартной хлопковой целлюлозы тепловой эффект лежит за пределами чувствительности прибора. Для технических целлюлоз в этих случаях получался такой длинный период взаимодействия, что не удавалось достигать максимума в пределах времени, допустимого для главного периода калориметрического опыта. Такая же картина была получена ранее [13] для целлюлозы с этиленгликолем и глицерином.

Для рассматриваемых трех случаев можно сделать предположение (см. табл. 1), что чем выше диэлектрическая проницаемость жидкости, тем больше тепловой эффект. Аналогичным образом тепловые эффекты связаны с дипольными моментами исследуемых жидкостей.

Эти ориентировочные данные говорят в пользу упомянутых выше

представлений, что целлюлоза взаимодействует с жидкостью, в основном, за счет присоединения ее молекул к полярным гидроксильным группам целлюлозы.

Интересно сравнить значения величин удельной поверхности целлюлозы, полученные непосредственно, с значениями, вычисленными по тепловым эффектам взаимодействия целлюлозы с водой и гексаном.

Из данных табл. 1 видим, что для стандартной хлопковой целлюлозы в случае воды расхождения очень большие (примерно в 20 раз) и в случае гексана — примерно в 8 раз. Для технических целлюлоз расхождения (в среднем) меньше: в случае воды в 4—10 раз, в случае гексана — в 3—5 раз. Такие большие расхождения нельзя объяснить неполнотой смачивания, так как в этом случае поверхности, вычисленные из теплот взаимодействия, были бы меньше, а не больше истинных. Следовательно, уравнение  $S = \Delta H / (\sigma - T(\partial\sigma/\partial T))$  нельзя применять для расчета удельных поверхностей целлюлозы, так как эффект смачивания безусловно играет подчиненную роль и подавляется остальными взаимодействиями. Это уравнение было подробно проанализировано с термодинамической точки зрения [6] и доказана несостоятельность его для расчета удельной поверхности различных сланцев.

Большую роль при взаимодействии целлюлозы с жидкостями играет набухание, характерное для всех высокомолекулярных соединений. Кресс и Бялковский [14] измерили набухание сульфитной целлюлозы в ряде жидкостей и установили следующую зависимость:

Жидкость	Увеличение объема, %
вода	90
пропиловый спирт	6
бутиловый спирт	4

Здесь ясно обнаруживается влияние полярности жидкостей. В воде эффект набухания имеет наибольшее значение.

Анализируя зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров азота от величины адсорбции (рис. 2), мы видим, что  $Q$  уменьшается с ростом величины адсорбции для обоих типов целлюлозы, причем для сульфитной беленой падает более круто. По мнению Авгуль [15], это можно объяснить неоднородностью поверхности адсорбента и наличием на его поверхности большого количества активных групп. Дифференциальная теплота адсорбции характеризует изменение адсорбционных свойств различных участков поверхности по мере ее заполнения. Чистая теплота адсорбции паров азота при пересчете на 1 г абсолютно сухой целлюлозы составляет для хлопковой целлюлозы 0,005—0,01 кал/г, для сульфитной беленой марки РБ — 0,001—0,002 кал/г.

Интересные результаты получаются при рассмотрении зависимости чистой теплоты адсорбции паров воды на целлюлозе. Из табл. 3 и рис. 3 ясно видно, что величина чистой теплоты адсорбции паров воды на целлюлозе имеет порядок нескольких десятых калорий, и вполне понятно, что непосредственно экспериментально измерить ее невозможно. Примененный выше метод расчета позволил определить долю теплового эффекта, приходящуюся на адсорбцию. Из этой же таблицы вытекает, что теплота адсорбции паров воды на хлопковой целлюлозе ниже, чем для технических целлюлоз. Для одних и тех же значений относительного давления паров воды величина адсорбции на хлопковой целлюлозе также имеет меньшие значения, чем на технических. При адсорбции паров азота наблюдается обратная картина (см. табл. 2): величина адсорбции имеет большие значения для хлопковой целлюлозы, чем для сульфитной беленой. Это находится в соответствии с мнением Никитина [16], что хлопковое волокно имеет более упорядоченную структуру и молекулы воды не могут проникнуть внутрь отдельных волокон. Технические целлюлозы, напротив, претерпевают большие изменения, структура такой

целлюлоазы сильно разрушена, гидроксильные группы оторваны, и молекулы воды проникают внутрь системы, вызывая еще большее раскрытие поверхности целлюлозы вследствие набухания.

Большую адсорбцию паров азота хлопковой целлюлозой можно объяснить тем, что здесь адсорбция происходит, в основном, за счет дисперсионного эффекта, роль которого для сухого волокна хлопковой целлюлозы больше, чем для технической, так как хлопковая целлюлоза в сухом виде обладает большей удельной поверхностью, чем техническая.

При адсорбции паров воды целлюлозой для всех целлюлоз наблюдалась прямолинейная зависимость чистой теплоты адсорбции от величины последней, что свидетельствует о мономолекуляриом покрытии поверхности целлюлозы водой [17]. Если бы при адсорбции паров воды целлюлозой происходило неmono-, а двух- и более молекулярное покрытие поверхности, то такой прямолинейной зависимости теплоты адсорбции от величины адсорбции трудно было бы ожидать, так как если при образовании первого слоя имеет место взаимодействие целлюлозы — вода, то при переходе, например, ко второму слою оно заменяется взаимодействием вода — вода. Этот переход, который условно можно рассматривать как изменение свойства системы, так как энергетика взаимодействия целлюлоза — вода и вода — вода не одинакова, должен, несомненно, в какой-то мере изменить ход прямой, чего не наблюдается для всех трех изотерм. Подтверждением мономолекулярного покрытия поверхности целлюлозы водой являются изотермы адсорбции паров воды на целлюлозе в координатах уравнения БЭТ (рис. 4), которые имеют в данном случае тоже прямолинейные ходы.

Представляют определенный интерес наклон и положение прямых 1, 2 и 3 рис. 3. Из них первые две находятся в соответствии с высказываниями (см. выше) о хлопковой и технической целлюлозах. Одинаковый наклон этих прямых говорит о том, что процесс заполнения поверхности обеих целлюлоз имеет один и тот же механизм, разница только в величинах поверхности: у технической целлюлозы большая поверхность в набухшем состоянии и поэтому прямая проходит выше. Не совсем понятен наклон прямой 3. В этом случае трудно делать какие-либо выводы, так как в статье [12] не сказано, с какой целлюлозой авторы работали, нет ее характеристики; а это очень важно потому, что обработка целлюлозы заметно влияет на ее структуру и свойства.

Расчеты количества растворителя, сольватно удерживающего высоко-молекулярным соединением, производятся обычно из измерений тепловых эффектов растворения. Применение этих методов в случае целлюлозы невозможно. По-видимому, в данном случае мог бы оказаться применимым метод, предложенный Каргиным и Панковым [18].

## Выводы

- На калориметре обычного типа измерены теплоты взаимодействия различных типов целлюлозы с различными жидкостями. Результаты хорошо совпадают с данными других исследователей. Установлена зависимость теплового эффекта от диэлектрической постоянной жидкости  $\epsilon$  и дипольного момента  $\mu$ : чем выше  $\epsilon$  и  $\mu$ , тем больше экзотермический тепловой эффект.

- Ранее была непосредственно измерена величина удельной поверхности целлюлозы двумя принципиально отличающимися методами: по адсорбции паров азота и ионообменным методом. Полученные значения сопоставлены с вычисленными из тепловых эффектов по воде и гексану. Показано, что нельзя применять тепловые эффекты взаимодействия целлюлозы с жидкостями для определения удельной поверхности целлюлозы.

3. Тепловой эффект при взаимодействии целлюлозы с жидкостями, измеряемый калориметрически, представляет собой суммарный эффект, включающий адсорбцию, гидратацию или сольватацию, заполнение микро- и макропор, набухание, растворение некоторых примесей.

4. Сделана попытка определить одну из составляющих этого суммарного эффекта: рассчитана роль теплоты адсорбции в случае адсорбции паров азота и воды. Показано, что теплота адсорбции паров азота на целлюлозе настолько мала, что ею можно пренебречь. Теплота адсорбции паров воды имеет порядок нескольких десятых калорий на грамм абсолютно сухой целлюлозы и составляет  $\sim 3\%$  от суммарного теплового эффекта взаимодействия целлюлозы с водой.

Ленинградский технологический  
институт целлюлозно-бумажной  
промышленности

Поступила в редакцию  
20 II 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов. Термометрия и калориметрия, Изв. МГУ, 1954.
2. А. П. Онохин, А. Л. Леонтьев. Тр. Ленингр. технол. ин-та, вып. 4, стр. 212, 1956. Гослесбумиздат.
3. А. В. Думанский, Е. Ф. Некряч, Коллоид. ж., 17, 3, 173, 1955.
4. А. В. Думанский, Е. Ф. Некряч, Коллоид. ж., 15, 2, 91, 1953.
5. А. П. Онохин, Диссертация, стр. 101, 1955.
6. К. П. Мищенко, М. В. Книга, Ж. прикл. химии, 30, 12, 1866, 1957.
7. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Докл. АН СССР, 114, 6, 1254, 1957.
8. J. W. Mellog, Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, 8, 57, 1928.
9. Selected values of chemical thermodynamic properties. Circular of the NBS, 500, 1952.
10. Х. У. Усманов, В. А. Карагин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 169, 1952.
11. J. Stamm, Pulp and Paper Magazine of Can., 51, 10, 90, 1950.
12. A. S. Saff, Haass and Purves, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1, 66, 1944.
13. К. П. Мищенко, М. З. Пронина, Ж. прикл. химии, 3, 7, 1164, 1935.
14. O. Kress, H. Bialkowski. Paper Trade J., 93, 20, 1956.
15. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Сб. трудов конференции по адсорбции, посвящ. 200-летию МГУ, Изд-во МГУ, 1957.
16. Н. И. Никитин, И. Н. Кленкова, Ж. прикл. химии, 27, 2, 171, 1954.
17. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, М.—Л., 1951, 128.
18. В. А. Карагин, С. П. Папков. Ж. физ. химии, 7, 4 483, 1936.

### INTERACTION OF CELLULOSE WITH LIQUIDS

*K. P. Mischenko, S. L. Talmud, V. I. Yakimova*

#### Summary

The heats of interaction of various kinds of cellulose with different liquids have been measured in an ordinary type of calorimeter. From the heat effects the values for the specific surface area of cellulose have been calculated and the results compared with experimental determinations. It has been pointed out that the specific surface area of cellulose cannot be calculated from the heat effect, since the latter is the sum of a number of effects associated with different processes taking place on contact of the cellulose with liquid. The heat of adsorption has been calculated. On adsorption of water vapor it constitutes  $\sim 3\%$  of the over-all heat effect as determined calorimetrically.