

スポーツ用被服材料の着用性能に 関する基礎的研究

—ポリエステル繊維の吸湿挙動の特異性について—

兵庫教育大学	河合弘 勉
(共同研究者) 同	高岡 昭
同	岩崎 雅 美
同	福田 光 完

Fundamental Studies on the Wearing Performance of Sports Textiles —Dual Mode Characteristics in Moisture Sorption Behavior of Poly(ethylene terephthalate) Fibers— by

Hiromichi Kawai, Akira Takaoka,
Masami Iwasaki and Mitsuhiro Fukuda
*Department of Practical Life Studies,
Hyogo University of Teacher Education*

ABSTRACT

Moisture sorption properties of a hydrophobic fiber of poly(ethylene terephthalate) (PET) and a hydrophilic fiber of nylon 6 were investigated by means of the calorimetry of heat of moisture sorption, the near infrared spectroscopy of sorbed water, and the analysis of moisture sorption isotherm in terms of some physical models, all to emphasize a dual mode of moisture sorption characteristics in PET fiber in contrast to a single mode of sorption characteristics in nylon 6 fiber.

The heat of wetting of PET fibers at dryness, though being much smaller in magnitude than those of the hydrophilic fibers of nylon 6 and viscose rayon, was found to be a dual mode of endotherm followed by exotherm in contrast to a single mode of exotherm for the hydrophilic fibers.

Change in the dual mode of heat of wetting with chemical and physical modifications of PET fiber was demonstrated to understand the origin of the endothermic process for developing a new type of sports textiles.

要 旨

ポリエステル繊維およびナイロン6繊維の吸湿性を、水分収着熱、収着水の近赤外分光、および等温水分収着曲線の二、三の物理モデルによる解析によって特性化し、ポリエステル繊維が、ナイロン6などの親水性繊維の単一モードの水分収着性に反し、二重モードの収着性を示すこと、これが試料の化学的および物理的修飾によって変化することを示した。

乾燥ポリエステル繊維のぬれ熱は、ナイロン6あるいはビスコースレーヨンなどの親水性繊維のぬれ熱がつねに発熱であるのに反し、水浸漬の初期に吸熱、つづいて発熱過程に移行する二重性をもち、吸熱過程の発生機構の解明が新しい被服材料の開発に重要であることを論じた。

緒 言

一般に、被服は人間の裸体を外界からの種々の物理的、光化学的刺激による損傷から遮蔽、保護するものと定義されるが、人体の発汗による体温の恒温調整機能を重視する場合、この機能を阻害せずむしろ助長することが被服性能の重要な一因子である。スポーツ用被服は、人体の運動・代謝作用の著しい増大を考慮すると、この性能が極端な環境条件の基で、最も強く要求されるものと見なすことができよう。

この事象の解析に当って重要なことは、被服（ある特定の空隙率をもつ繊維集合体層）を通じ、人体表面から外界への熱および水分の同時移動現象、すなわち二つの相違する物理量の同時拡散現象として、現象の定式、特性化を行う必要の

あることである。最近、被服の快適性の研究と称して、国の内外にこの種の定式化が二、三の研究者によって進められているが、多くの場合二つの移動現象を相互に独立の事象として取扱っている。これは高分子の水分収脱着、拡散の立場から見れば明らかに誤りであり、正鵠を欠くものといえる。すなわち、水分の収着、拡散はつねに収着熱の発生（発熱、場合により吸熱）をとともなうものである。二つの移動現象はつねに相互に作用しあうもので、決して独立事象ではなく、これらに關しては Crank の優れた概説がある¹⁾。

ここでは親水性高分子としてナイロン6繊維、疎水性繊維としてポリエステル繊維を例にとつて、それらの平衡水分収着が単に著るしく相違するのみならず、吸湿の基本的機構が非常に相違することを、二、三の物理化学的物性量として示して見よう。

熱伝達型熱量計によるビスコースレーヨン、ナイロン6およびポリエステル繊維の水分収着熱の比較

図1は実験に用いられた熱伝達型微小熱量計の原理図を示している。すなわち、試料容器中に一

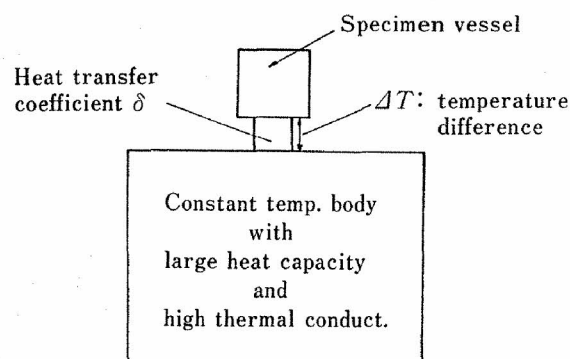


図1 Schematic representation illustrating the principle of a heat transfer type calorimeter.

定量の水を保持し、その中へ特定の含水率 α に調整、ガラスアンプル中に封入された繊維試料を浸漬し、系全体の熱平衡恒温化を待って、ガラスアンプルを破り、試料容器と恒温体との温度差 ΔT （温度上昇あるいは下降）を時間経過とともに計測し、繊維の単位絶乾重量当りのぬれ熱、 $W(\alpha)$ を α の関数として求めるものである。

試料容器と恒温体との間の熱伝達係数を δ とすれば、発生熱量 Q は

$$Q_i = \delta \int_{t=0}^{\infty} \Delta T_i dt = \delta S_i \quad (1)$$

ここで S_i は i 試料に関する ΔT_i の経時積分面積である。($i+1$)の標準試料、たとえば食塩あるいは規準電気入力に対する S_{i+1} を実験的に求め、両者の比をとると、 δ は消去されて、

$$Q_i = (S_i/S_{i+1}) Q_{i+1} \quad (2)$$

より、 Q_i を決定することができる。

Q_i を繊維試料の絶乾重量 w で除し、

$$W(\alpha) = Q_i(\alpha)/w \quad (3)$$

によって、試料のぬれ熱を含水率 α の関数として求め、さらに

$$-dW(\alpha)/d\alpha = Q_L(\alpha) \quad (4)$$

によって、試料繊維の微分収着熱の含水率依存性 $Q_L(\alpha)$ を決定することができる。

図2は用いた微小熱量計のブロックダイアグラムで、実際には試料容器と幾何学的に全く同一のダミー容器を準備し、同量の水および空ガラスアンプルを浸漬、ガラスアンプル破壊にともなう発生熱量を、それぞれの容器と恒温体を接続している高感度のサーモジュールの電気出力によって相殺するのみならず、試料浸漬による ΔT_i の経時変化をレコーダに記録するものである。

図3は、このようにして得られた ΔT_i の経時変化を、規準電気入力、精製食塩、ビスコースレーヨンおよびナイロン6繊維に対し示している。最も重要なことは食塩の溶解はいうまでもなく吸熱反応(endothermic)であり、ビスコースレーヨンおよびナイロン6繊維などの親水性繊維の水分

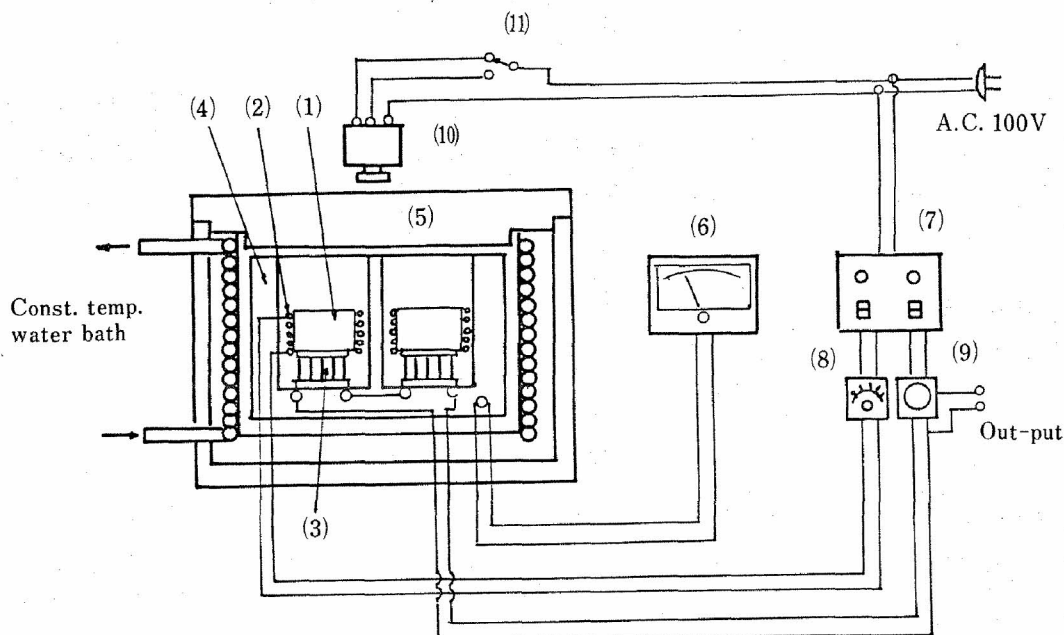


図2 Block diagram of the heat transfer type calorimeter used. (1): specimen vessel, (2): internal standard heater, (3): thermo-module, (4): constant temperature body, (5): Thermal insulator, (6): thermometer, (7): stabilized power supply, (8): controller for standadized electric power in-put, (9): zero point adjuster for out-put from thermo-module, (10): stirring motor, (11): reversible rotation switch.

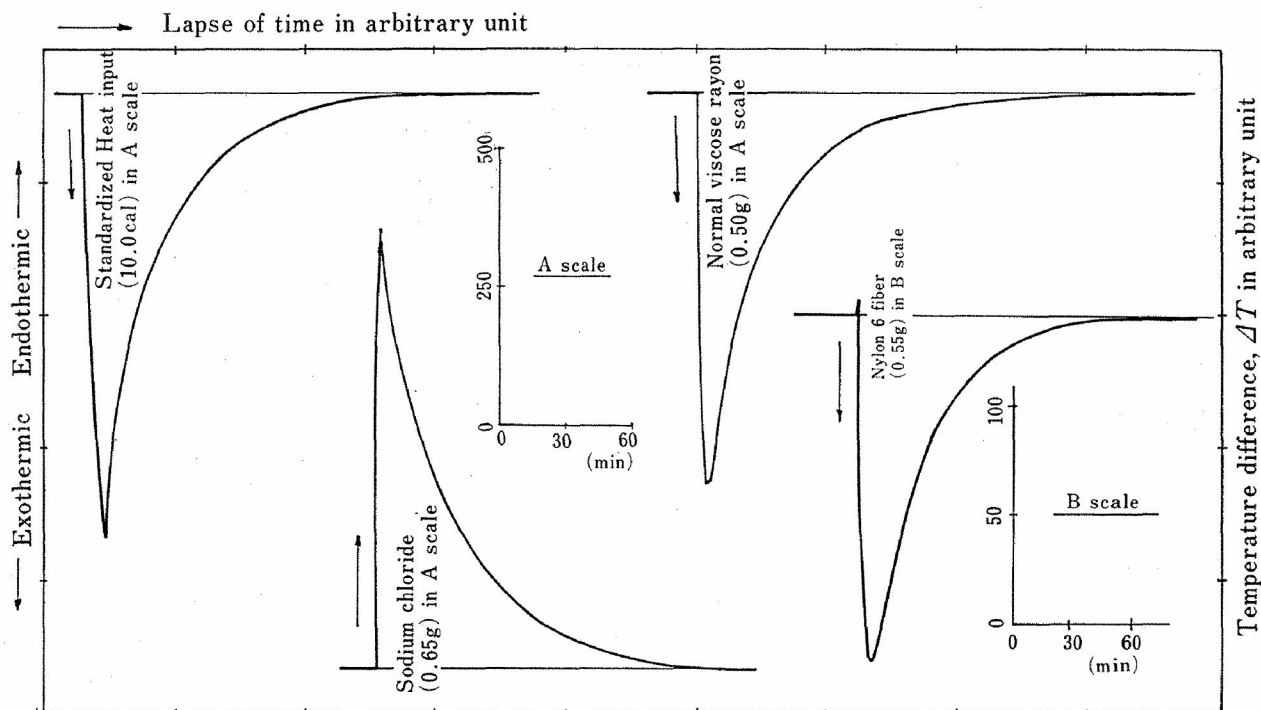


図3 Some examples of the ΔT_i vs. t curve, demonstrating exothermic and endothermic behavior of particular materials.

収着は発熱過程 (exothermic) であることである。

これらの結果から、絶乾状態におけるビスコースレーヨンおよびナイロン6繊維のぬれ熱 $W(\alpha=0)$ はそれぞれ 23.4 ± 0.5 および 5.8 ± 0.3 cal/g of dry material と評価され、微分収着熱 $Q_L(\alpha=0)$ は 273 ± 4 および 218 ± 18 cal/g of liquid water と評価された³⁾。

図4は、表1に示されるような通常ポリエステルスフおよび易染性ポリエステルスフなどの化学修飾された5種のポリエステル繊維の ΔT の経時変化を示している。最も興味あることは、水浸漬にともなう ΔT の経時変化が、いずれも初期にかなり明確な吸熱過程 (endothermic) を示し、つづいて発熱過程 (exothermic) に移るという、水分収着過程が少なくとも性質の相違する dual mode からなることである。

前述ビスコースレーヨンおよびナイロン6繊維が single mode の発熱過程を示すに反し、吸熱および発熱の熱量の絶対値をこれらの面積から求め

ることは、測定原理上大きい誤差を含むが、仮に吸・発熱の面積分よりぬれの吸・発熱 $W_{\text{end}}(\alpha=0)$ および $W_{\text{exo}}(\alpha=0)$ を算出すると表1のようになる。含水率の少ないことも反映して、これらの熱量はビスコースレーヨン、ナイロン6に比較して極めて小さいが、化学修飾を反映して吸・発熱の割合が大幅に変化することが明確である⁴⁾。

近赤外分光によるナイロン6およびポリエステル皮膜に収着された水分の特性化

図5および図6は、それぞれナイロン6およびポリエステル皮膜の波数 $4400 \sim 7600/\text{cm}$ の範囲における近赤外領域の吸収スペクトルを示している。すなわち、左端および中央のスペクトルは70%関係湿度で調湿および絶乾試料に対するもので、右端は原スペクトルの波数 $5800 \sim 6100/\text{cm}$ 近辺に出現する C—H の伸縮振動 (ν_{CH}) のスペクトルを内部規準にとって、それらの差スペクトルを示したものである。

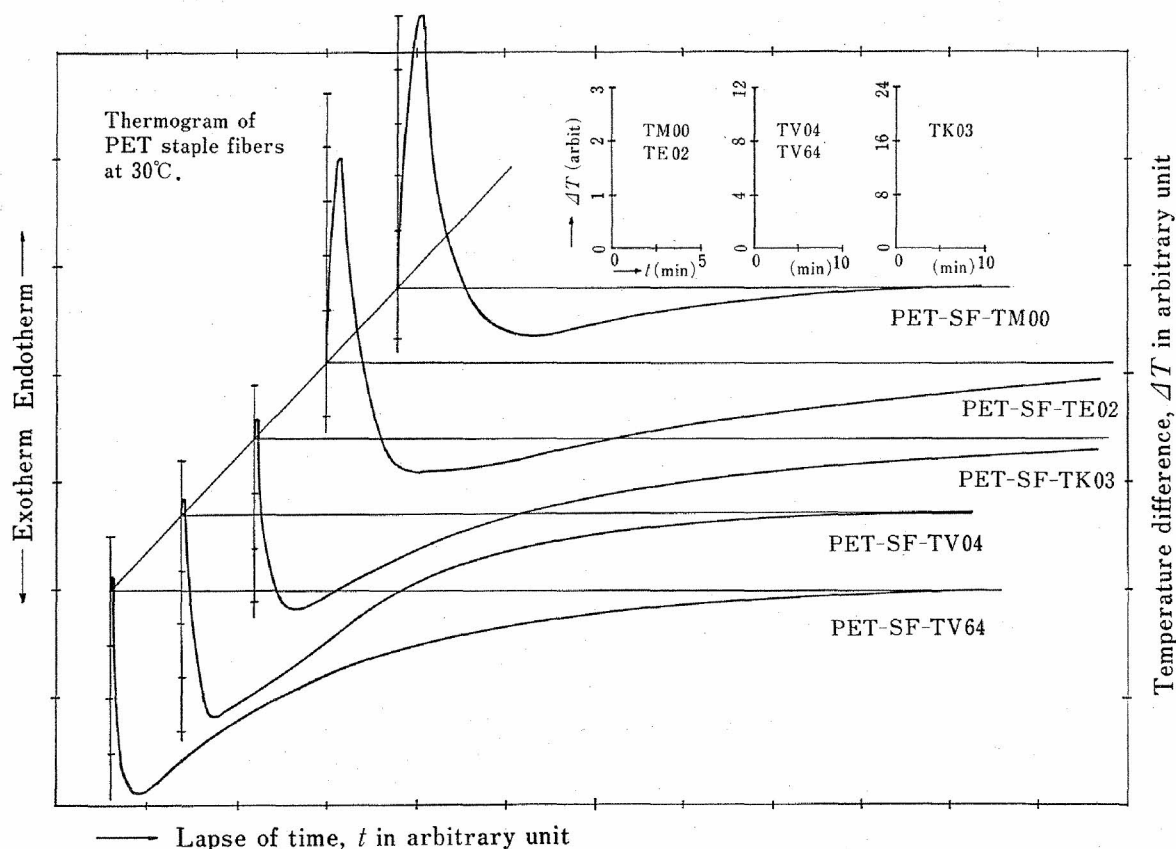


图4 A series of ΔT_i vs. t thermograms for five kinds of Poly(ethylene terephthalate) staple fibers, demonstrating the change in dual mode behavior of endotherm followed by exotherm with chemical modification of the specimens.

表1 Physical Characterization of Poly(ethylene terephthalate) Staple Fibers and the Values of Heat of Wetting, $W_{\text{end}}(\alpha=0)$ and $W_{\text{exo}}(\alpha=0)$ at 30°C.

Specimen code	Density in bulk $\rho(\text{g/cc})^*$	Degree of crystallinity $X_x(\%)^{**}$	Degree of crystal orientation***	Saturated moisture regain (%)	Heat of wetting		Specification
					$W_{\text{end}}(\alpha=0)$	$W_{\text{exo}}(\alpha=0)$	
PET-SF-TM00	1.3636	20.9	Fairly well-oriented	0.9	0.0153	0.0225	Low modulus PET fiber
PET-SF-TE02	1.3915	47.6	Highly oriented	0.8	0.0065	0.1065	Normal PET fiber
PET-SF-TK03	1.3952	42.6	Well-oriented	2.5	0.0002	1.4979	Cation dyable PET fiber†
PET-SF-TV04	1.3859	36.2	Well-oriented	1.65	—	0.6092	Hygroscopic PET fiber††
PET-SF-TV64	1.3896	36.9	Well-oriented	2.12	—	0.7439	Hygroscopic PET fiber††

* Determined by a density gradient column method of n-heptane/ CCl_4 at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

** Determined in weight fraction from the X-ray diffraction intensity distribution.

*** Estimated qualitatively from the X-ray diffraction pattern.

† Cation dyable PET fiber with 3.5 mole % copolymerization of 3-sodium sulfo isophthalate.

†† Hygroscopic PET fibers blending 0.1~1.0 mole % of alkali earth metallic salt of 3-sodium sulfo isophthalic acid.

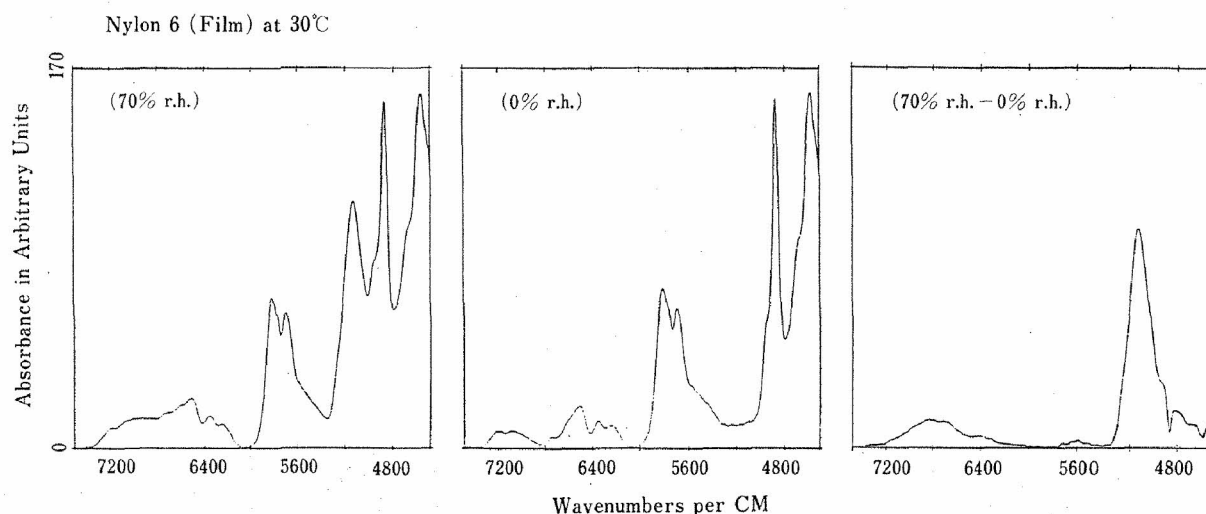


図5 Comparison of near-infrared spectra of nylon 6 film at 0 and 70% relative humidities at 30°C with differential spectrum between them, demonstrating complete elimination of the ($2\nu_{\text{CH}}$) doublet taken as the internal standard.

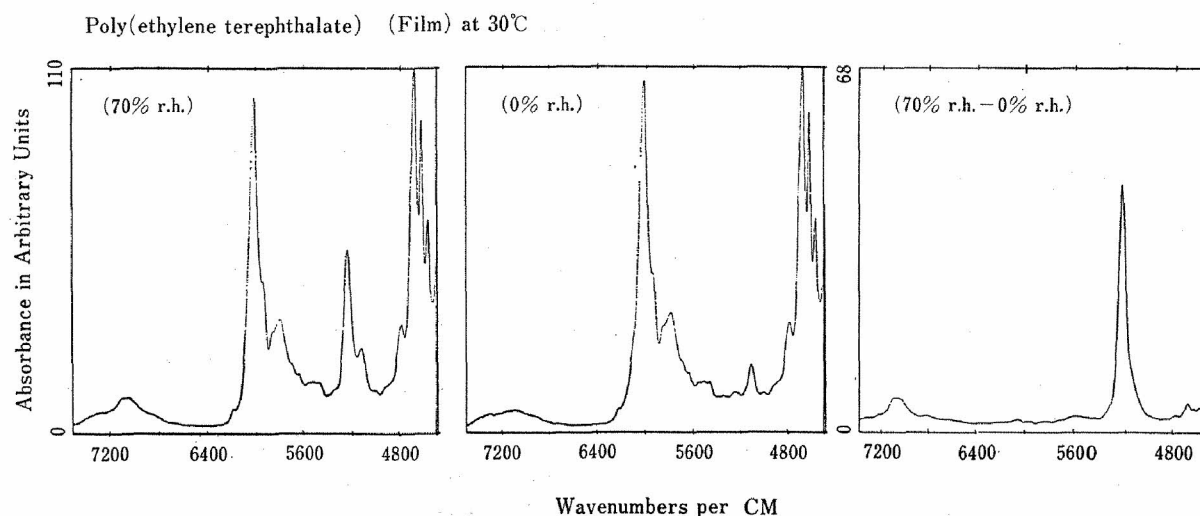


図6 Comparison of near-infrared spectra of Poly(ethylene terephthalate) film at 0 and 70% relative humidities at 30°C with differential spectrum between them.

これら差スペクトルでは、ナイロン6については5100および6900/cm近辺に、ポリエステルについては若干高波数側にシフトして5200および7100/cm近辺に、含有水に特有の吸収バンドが分離されていることがわかる。すなわち、5100～5200/cm近辺の吸収バンドは水のO—H結合の変角振動(δ_{OH})と非対称伸縮振動(ν_{asOH})との複合バンドに、6900～7100/cm近辺の吸収バンドは対称伸縮振動(ν_{SOH})と非対称伸縮振動(ν_{as}

OH)との複合バンドと帰属される。

図7右側は関係湿度70%と50%での調湿ナイロン6皮膜の差スペクトルについて、6900/cm近辺に出現する(ν_{SOH})と(ν_{asOH})との複合バンドを、左側に示す液相水のそれと比較したものである。これらの吸収スペクトルは少なくとも3つのLorentz関数型の成分に分解され、それらを高波数側からsub-band I, I—II, およびIIとすると、sub-band Iはsingly hydrogen-bonded wa-

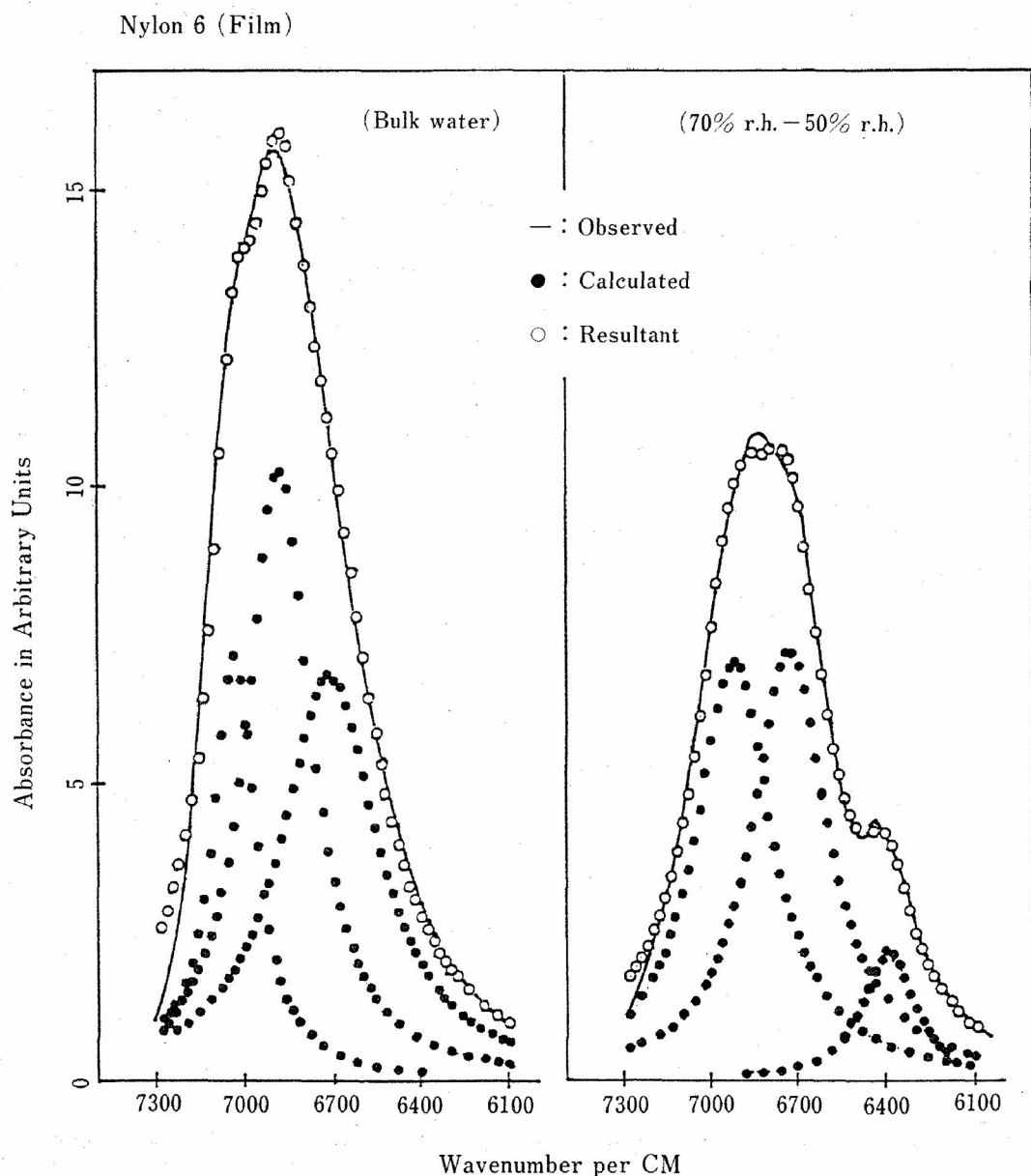


図7 Decomposition of the 6900 cm^{-1} bands for the bulk water and nylon 6 differential spectrum between those at 70 and 50% r.h. into three components; sub-band I, I-II, and II in the order of descending wavenumber, by a nonlinear least square method assuming each component to be given by Lorentzian function.

ter species を, sub-band II は doubly hydrogen-bonded water species を, sub-band I-II はその中間的な性質の水をそれぞれ反映したものと帰属, 特性化される^{5,6)}. 表2に示すように, 各 sub-band の面積比が両者相違するのみならず, 各 sub-band の中心波数がナイロン6に収着されている水では液相水に比較していずれも低波数側にシフトしていること, 換言すれば液相水に比較

していちじるしく束縛された状態(一部は固相水の状態)にあり, 何故にナイロン6の水分収着過程が発熱(exotherm)過程であるのかを明確に示している.

一方, 図8は同様の解析をポリエステル皮膜について実施した結果である. 図より明らかなように, 波数 $7100/\text{cm}$ 近辺に出現するバンドは, 上述ナイロン6に比較して単に高波数側にシフトし

表2 Physical Characterization of Nylon 6 and PET Films and Decomposition of the $6900\text{--}7100\text{cm}^{-1}$ Near Infrared Combination Band of $(\nu_{\text{asOH}}) + (\nu_{\text{sOH}})$ into Three or Four Sub-bands.

Specification	Density in bulk $\rho(\text{g/cc})^*$	Degree of crystallinity $X_c(\%)^{**}$	Peak wavenumber (cm^{-1})				Peak area (relative value in %)			
			Sub-B 0	Sub-B I	Sub-B I-II	Sub-B II	Sub-B 0	Sub-B I	Sub-B I-II	Sub-B II
Nylon 6 Film	1.1280	32.0	—	6922	6730	6394	—	45.2	45.6	9.1
Bulk water			—	7039	6887	6715	—	20.0	40.1	39.7
PET Film	1.3387	0.0	7438	7095	7020	6825	3.0	30.7	64.8	1.5

* Determined by density gradient column method with toluen/ CCl_4 at 30.0°C for nylon 6 film and with n -heptane/ CCl_4 at 25.0°C for PET film.

** Determined in weight fraction from the X-ray diffraction intensity distribution.

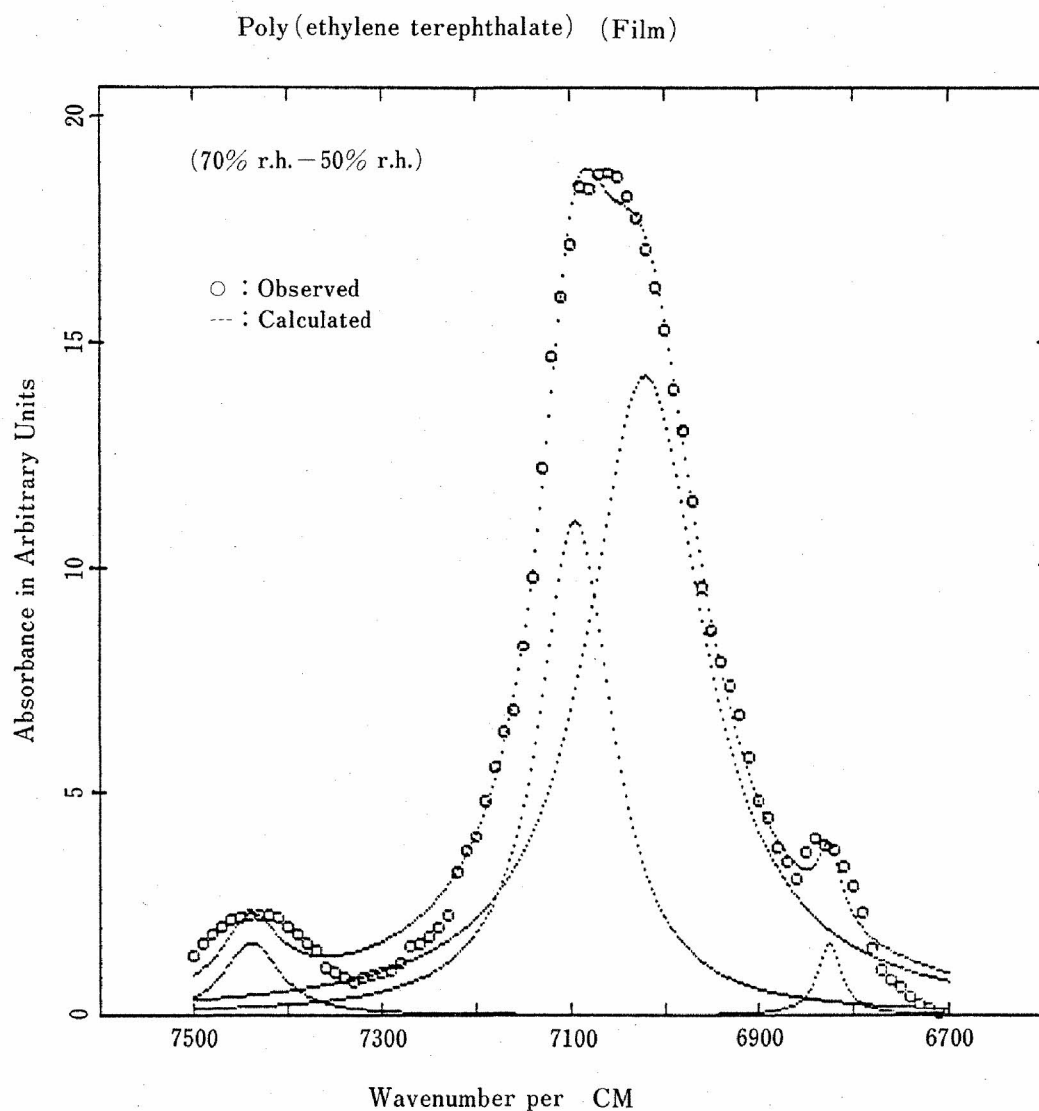


图8 Decomposition of the 7050cm^{-1} band for PET differential spectrum between those at 70 and 50% r.h. into four components; sub-band 0, I, I-II, and II in the order of descending wavenumber, by a nonlinear least square method assuming each component to be given by Lorentzian function.

ている以外、高波数側から sub-band 0, I, I—II および II の 4 つの sub-band に分解される。ここで sub-band I, I—II, II がナイロン 6 におけるこれらに対応するか否かは、なお慎重な検討を要するが、解析結果を表 2 にナイロン 6, 液相水と併せ、対比して示した⁷⁾。

同表より明らかなように、ポリエステル皮膜に収着された水は、sub-band I, I—II, II のいずれも、ナイロン 6 のみならず液相水に比較してもかなり高波数側にシフトしており、かつ sub-band 0 の出現波数は 7400~7500/cm の範囲で、その面積比は sub-band II と同様僅少であっても、とくに気相（水蒸気）の水のスペクトルに相等する。これらの結果はポリエステル繊維に収着された水の大半が液相水より若干自由な状態で、その一部が気相水（水蒸気）の状態に転移して収着されていることなど、水分収着過程に一部吸熱（endothermic）過程が含まれる理由を明確に示している。

ナイロン 6 およびポリエステル皮膜の等温水分収着曲線

図 9 は、ナイロン 6 皮膜の 30°C における環境の蒸気圧（関係湿度）変化にともなう平衡水分収着量の変化、いわゆる等温水分収着曲線を示している。親水性高分子に特有な逆 S 字型のシグモイド曲線を示す。これらの収着曲線は、Langmuir の単分子層吸着理論⁸⁾ を多分子層吸着に展開した Brunnauer-Emmett-Teller による B.E.T. の吸着式⁹⁾ によって、高湿度側を除いて、比較的良好に説明される。すなわち、無限層吸着式として

$$v = \frac{v_m C \cdot p}{(p_s - p) \{1 + (C - 1) p / p_s\}} \quad (5)$$

ここで、 v は乾燥試料 1g 当りの平衡（多分子層）吸着水の容積、 v_m は単分子層として吸着される水の最大容積、 C は吸着エネルギーに関する因子、 p_s および p はその温度における最大およ

び実際の蒸気圧で、 p/p_s は関係湿度に相等する。上式を有限層吸着として表現すると

$$v = \frac{v_m C x}{(1 - x)} \cdot \frac{1 - (n - 1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C - 1)x - Cx^{n+1}} \quad (6)$$

ここで $x = p/p_s$, n は最大層数である。 $n = 1$ とおけば、(6) 式は Langmuir の単分子層吸着式となり、

$$v = \frac{v_m C \cdot x}{1 + Cx} \quad (7)$$

図 9 に見られるように、無限層吸着 ($n = \infty$) では、関係湿度 40~50% 以上において実験結果を大幅に上まわり、Langmuir の単分子層吸着 ($n = 1$) では、ごく低湿度領域以外を記述できない。実際には (6) 式において $n = 6$ 程度の有限層吸着が、実験結果を最もよく記述し、高関係湿度側で見られる実験結果との不一致部分は他の収着機構による収着水と特性される。これらの解析結果を表 3 の上半に B.E.T. パラメータの値とともに示してある。

問題は、吸着の物理モデルによって定式化されたこれら Langmuir あるいは B.E.T. の吸着式が、現象論的に実験結果と一致したかといって、果して水の吸着機構を本質的に説明しうるかどうかということである。その検討の一方法は前述の分子分光学的な方法で収着水を特性化することであり、他の簡便な方法は水分収着過程の熱力学的考察であろう。

すなわち、1g の液相水が含水率 α の無限量の繊維に収着された場合を想定し、吸湿過程に Gibbs-Helmholtz 式を適用する。

$$\Delta G = Q_L - T \cdot \Delta S \quad (8)$$

ここで、 ΔG は水の自由エネルギー変化（減少量）であり、

$$\Delta G = \frac{RT}{M} \ln(p_s/p) \quad (9)$$

で与えられる。 Q_L は内部エネルギー変化として、

表3 Moisture Sorption Characteristics of Nylon 6 and PET Films in Terms of the Parameters of B.E.T.'s and D'Arcy-Watt's Equations, respectively, at 30°C.

Nylon 6 film						
	B.E.T.'s parameters			Moisture regains at 95% r.h.		
i	v_m	C	$n_{\max}$	$n=1$ (%)	$n_{\max} \leq n > 1$ (%)	$n > n_{\max}$ (%)
l	0.0233	2.61	6	1.70	5.55	2.50
PET film						
	D'Arcy-Watt's parameters					Moisture regains at 95% r.h.
i	K_1'	K_1	C	k'	k	1st term (%) 2nd term (%) 3rd term (%)
l	0.0150	10.0	0.475	0.338	66.2	0.015 0.445 0.475

微分収着熱に相等し、吸熱系では正值、発熱系では負値となる。ΔS は収着された水の液相水に比較したエントロピー変化である。

多くの親水性高分子では、 Q_L はつねに負値（発熱）であり、その絶対値は ΔG（負値）より大きい。換言すれば、(8) 式において Q_L を左辺に移項して (+ Q_L - ΔG) は正值となり、 $-T \cdot \Delta S$ が正值、すなわち ΔS は有限の負値となることである。このことは収着された水が、液相水に比較してよりエントロピーの低い状態、すなわちより規則性の高い状態、場合によって（絶乾近辺）で固相水（氷）の状態で吸着されていることを示すもので、収着された水の強い束縛あるいは規則性を仮定して定式化された Langmuir の単分子層あるいは B.E.T. の多分子層収着式の適用の妥当性を示すものといえる。

一方、図10はポリエステル皮膜の 30°C における等温収着曲線を示す。図9のナイロン6皮膜の結果に比較し、単に平衡水分収着量がほぼ 1/40 と僅少であるのみならず、収着曲線の形状がほぼつねに下方に凸で、逆シグモイド型でないという点である。

この曲線の解析には種々のモデルの適用が考えられるが、前節熱量測定および赤外分光の結果も

併せ考え、比較的妥当なものは、Henry の気体溶解¹⁰⁾ と Hailwood-Horrobin による溶解式¹¹⁾ の複合、さらには比較的最近提出されたより広範な D'Arcy-Watt の収着式¹²⁾ の適用であろう。すなわち D'Arcy-Watt の収着式は

$$A = \sum_i \frac{K_i' K_i x}{1 + K_i x} + Cx + \frac{k' k x}{1 - kx} \quad (10)$$

ここで右辺第1項は i 種の強い吸着座席による単分子層収着で、 i 種の Langmuir 収着を加成したもので、 K_i' および K_i は (7) 式の v_m および C に対応する。第2項は弱い吸着座席による単分子層収着で、形式的には Henry の気体溶解則に対応し、第3項は水分子の多分子収着、いわゆるクラスター形成を記述したものである。

図10の小白丸で示される解析結果は、(10)式において $i=1$ として、非線型最小二乗法によって実験結果を最もよく再現する5個のパラメータ値を決定、各等温収着曲線を再録したものである。第1項の寄与は微少であり、第2項および第3項の寄与が大半を占めることが理解される。表3にはナイロン6およびポリエステル皮膜の上述等温曲線の解析に際するパラメータ値が比較して示してある。

問題は(10)式の第2項および第3項のもつ物理

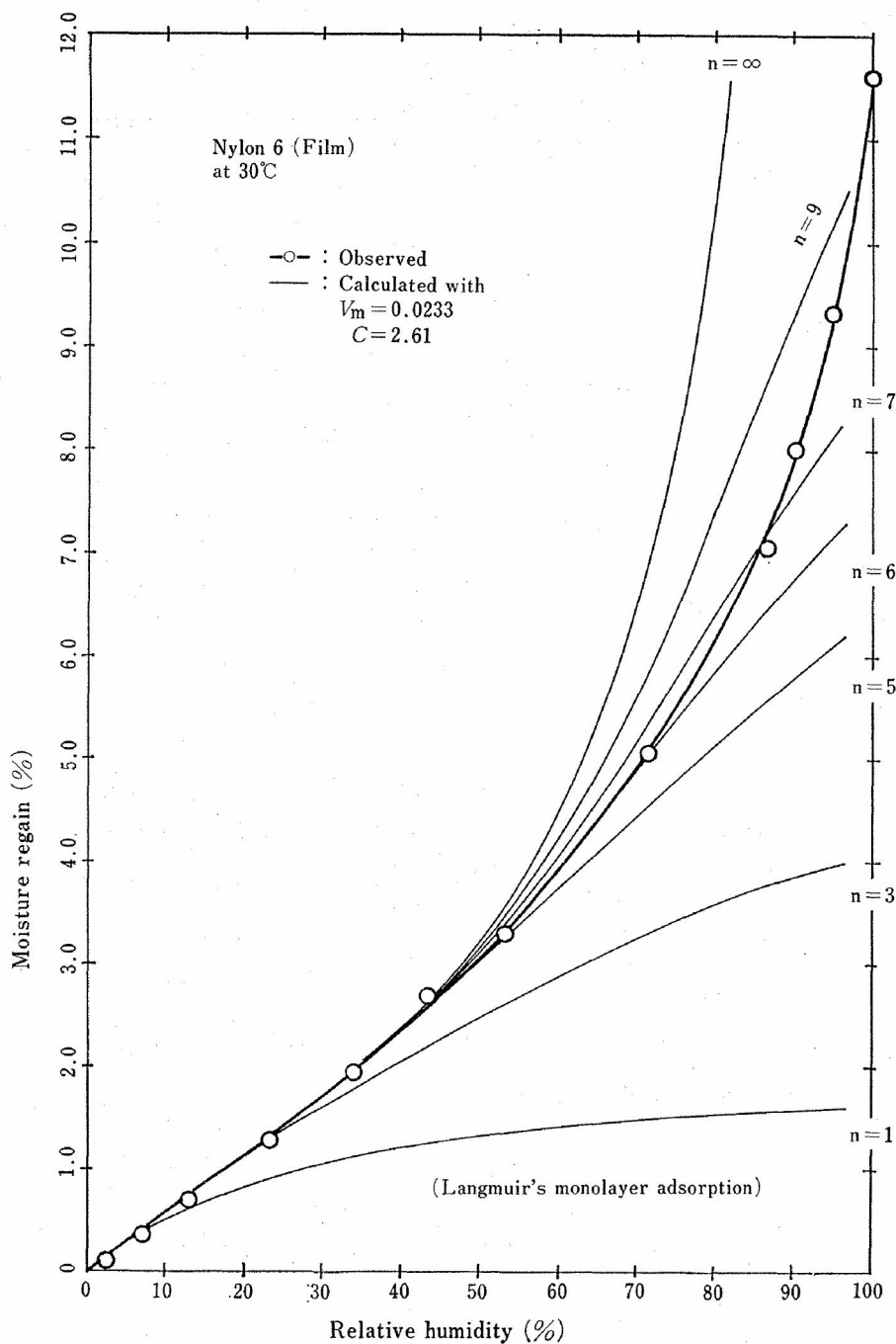


図9 Comparison of moisture sorption isotherm of nylon 6 film observed at 30°C by a gravimetric method with those calculated from B.E.T.'s multilayer adsorption model by fixing the B.E.T.'s parameters, v_m and C , at 0.0233 and 2.61, respectively, but varying the number of layers n from unity to infinity.

的意味の解釈であって、D'Arcy-Watt の提案のように収着されている水にかなりの束縛性を考慮するなら、吸熱形のぬれ熱の発生は考え難く、第2項はやはり Henry の気体溶解～混合モデルとし、 C の係数は Henry の溶解度係数 K_D と書く

べきではなかろうか。一方、表2の近赤外分光の解析結果よりして、sub-band 0 の存在は収着された水の一部が気相の水として存在することを明確に示すが、液相水の水の sub-band I, I—II, IIが単純にそれぞれ PET の sub-band I,

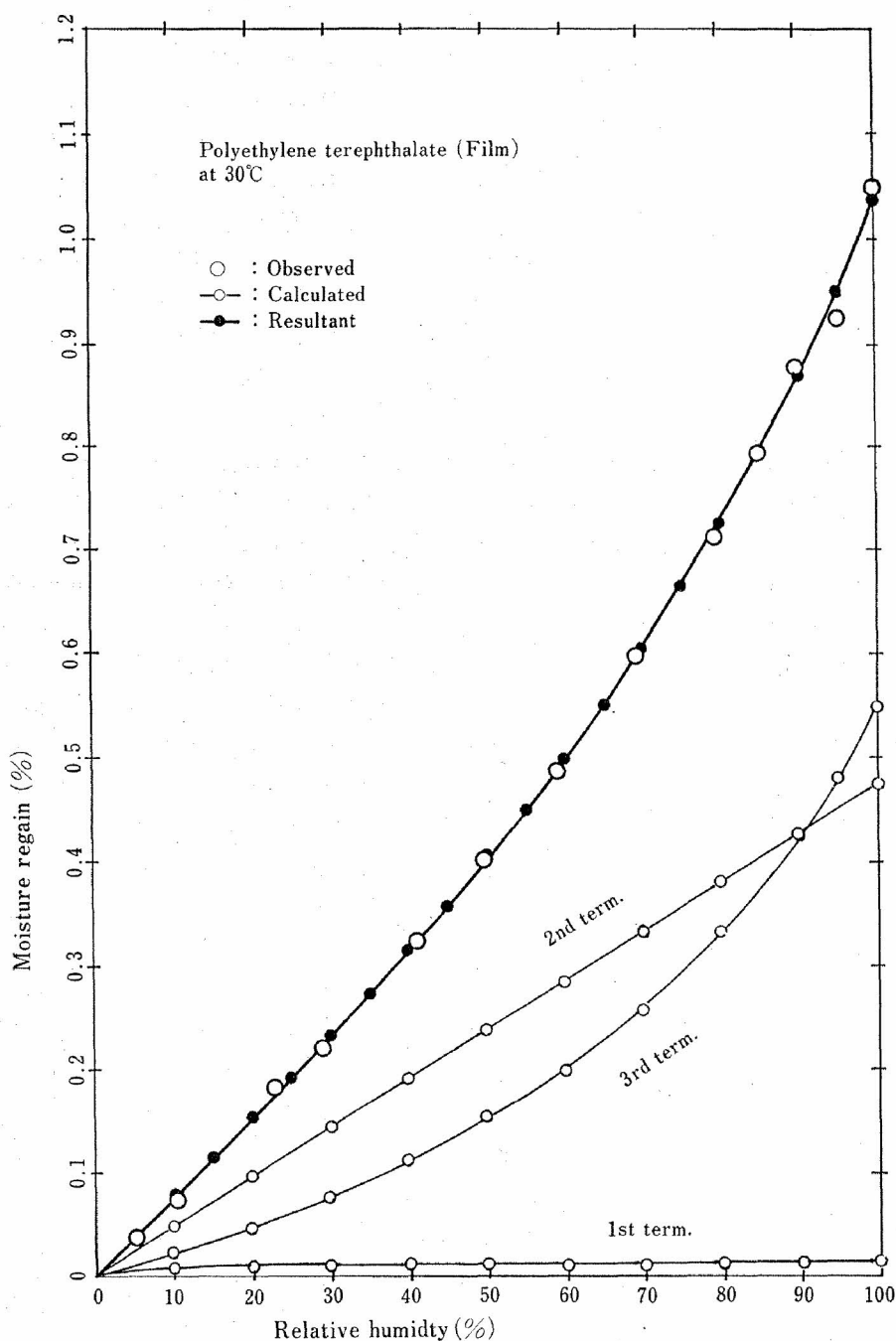


図10 Comparison of moisture sorption isotherm of PET film observed at 30°C by a gravimetric method with those calculated from D'Arcy-Watt's multi-mode sorption model by fixing values of the parameters, as listed in Table 3.

I—II, IIに対応し, それらが一齐に高波数側にシフトすると考えると, 水浸漬の後半に見られる発熱過程への転移を説明するのが困難となり, その解釈には上述したようになお慎重を要する。

いずれにしても, ここでは(10)式第2項が

Henry の気体溶解則に従う吸熱をともなう収着項, 第1および第3項は基本的に B.E.T. の多分子層吸着類似の発熱をともなう吸着項と仮定する方が, 定性的であっても図10の各等温収着曲線の関係湿度依存性から, PET のぬれ熱の dual

mode 的な挙動は説明しやすい。

また PET の炭酸ガスの拡散，収着挙動にこのような二重性がすでに指摘されており¹³⁾，二重性をおこす本質は何か？，どうすれば気体収着のみを強調し，ぬれに際し，つねに吸熱のみをとまなう涼しい繊維を作りうるか？，スポーツ用被服材料に新しい夢を託す次第である。

文 献

- 1) J. Crank, "Moisture in Textiles", J.W.S. Hearle and R.H. Peters, Eds., Butterworths Scientific Publications, Manchester & London, 1960, Chapter 8.
- 2) K. Ohtani, M. Fukuda, M. Iwasaki, and H. Kawai, *Chem. Express*, **2**, 57 (1987)
- 3) M. Fukuda, K. Ohtani, M. Iwasaki, and H. Kawai, *J. Soc. Fiber Sci. Tech., Japan (Sen-i Gakkaishi)*, **43**, 567 (1987)
- 4) M. Iwasaki, M. Fukuda, and H. Kawai, to be presented at the 1988 Annual Meeting of the Society of Fiber Science and Technology, Japan, in Tokyo.
- 5) W.C. McCabe, S. Subramanian, and H.F. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **74**, 4360 (1970)
- 6) M. Fukuda, M. Miyagawa, H. Kawai, N. Yagi, O. Kimura T. Ohta, *Polymer J.*, **19**, 785 (1987)
- 7) M. Fukuda, M. Iwasaki, and H. Kawai, to be presented at the 1988 Annual Meeting of the Society of Polymer Science, Japan, in Nagoya.
- 8) I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918)
- 9) S. Brunauer, P.H. Emmett, and F. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)
- 10) V. Stannett, *J. Membrane Sci.*, **3**, 97 (1978)
- 11) A.J. Hailwood and S. Horrobin, "General Discussion on Swelling and Shrinking", *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 84 (1946)
- 12) R.L. D'Arcy and I.C. Watt, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1236 (1970)
- 13) W.J. Koros, D.R. Paul, M. Fujii, H.B. Hopfenberg, and V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2899 (1977)