

高分子フィルム間の接触帯電

吉 田 元 郎*

Contact Electrification Charge Between High Polymer Films.

Motoh YOSHIDA *

要 旨

高分子フィルム間の単一接触による帯電電荷を金属電極への静電誘導を用いて測定した。

この結果高分子フィルム間の接触帯電も金属におけると同様に表面レベルの差異によるものと考えられ、表面レベルは主としてその物質本体の化学構造によって定まると思われる。これ等のことより高分子間の接触帯電はその表面の電子移動により発生するものとする。

Synopsis

Contact electrification charge between highpolymer films were measured with a metal electrode in which the charge are produced by electrostatic induction with single separation of film.

A contact electrification series of several commercial highpolymer films was build up from this results.

It seems from this series that, contact electrification between highpolymers may arise from difference of surface level between both materials as same in metals, and the surface level are decided primarily from its chemical structure of polymers.

From this results, we consider that the contact charging of polymers in this case are arisen from electron moving which may be treated in the same manner of metals.

1. はじめに

静電現象については古くから知られており、また多くの研究者により各方面より取りあげられ研究されてきている。^(1,2)しかしこの帯電発生の原因についてはいまだ明確になってはいない。^(3,4,5)

近年高分子物質のような帯電的性質を示す物質が多く用いられるようになり、静帯電現象の利用や障災害の面でも、この問題が再び取りあげられるようになり。静電気に関する研究は再び活発に行なわれるようになった。^(6,7)

二つの物体を接触まきつするときに発生する電荷の正負の符号により、それらの物体を配列して行く、すなわち帯電列を作るとは古くから知

られている。又その結果についても多くの人々により発表されているが、^(8,9)その結果は必ずしも一致していないし、又その傾向と他の物性との関係についてもいまだに不明である。⁽¹⁰⁾

これは帯電現象は、その発生および測定過程において多くの要因がからみ合っているためである。考えられる要因として、a)接触の条件、たとえば、接触面積・接触圧・接触温度・接触時間・接触表面の状態・等、b)分離の条件、たとえば分離による表面の破壊・ひっかき・はくり・これに伴う発熱等、c)周囲の条件、たとえば回りを取り巻く分子の種類やその吸着、周囲温度・湿度および電場や磁場その他の場の存在等、のようなものがあげられる。

等者は以前より、同一条件下で多くの試料の測定を行ない、諸種要因を調べ発表して来たが、^(11,12,13)これ等の測定値の平均値を取り比較検討

*教授 工業化学科

することにより、各種高分子フィルムに対する接触帯電に関する特性が調べられたので発表する。

2. 測定原理と装置

本実験は接触分離の単一過程で生ずる電荷を直接測定用電極に発生させ、この電荷を測定することを目指した。そのためにまず測定時に考えなければならない諸要因は出来るだけ減らし、かつ同じになるよう統一した。又種々異なるフィルム上に発生する電荷を同一の条件下にある電極で測定しているので、各試料に対する測定電荷量の違いはその試料の接触帯電による発生電荷量の違いであると考えて比較検討する。

測定方法は Skinner⁽¹⁴⁾ が用いたものとはほぼ同様の考えであり。図1に概念図を示すが、フィルムと電極を接触平衡におき、その後で分離することにより電極上に残された電荷(a図)、又は静電誘導で発生し拘束されていない側の電荷(b図)を測定する。

ここで問題になるのはフィルムがあらかじめ帯電している場合には、この電荷の静電誘導により、測定電極上に誘導電荷が発生し、この分も加わり測定される。この静電誘導による電荷の影響を除去することを考えねばならない。このためにはフ

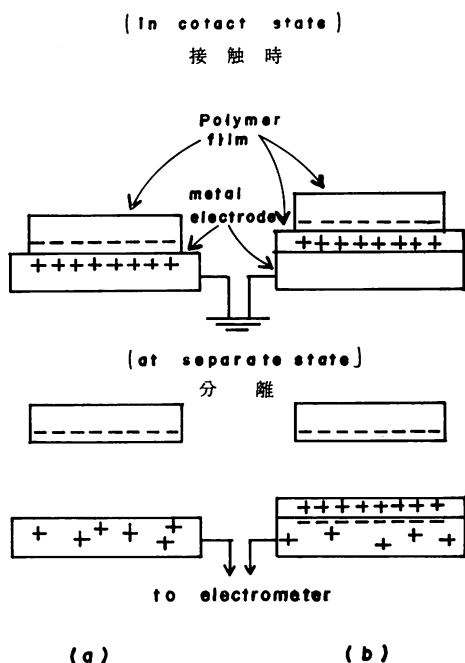


図1 測定原理

イルムの初期帯電を極力減らし、又接触の際にまさつ等による帯電が発生せぬよう充分気を付ける。これ等の事に就ては次節で再び取り上げる。

この接触分離過程で発生する電荷は 10^{-6} C/m² 程度と普通いわれている。⁽¹⁵⁾ 実際に本実験の測定電極で測られた電荷も 10^{-10} C 程度であるので、このような電気量の測定には入力抵抗の充分大きな電位計を使用しなければいけない。本実験では使い易さの点からすべて Keithley 610 C の電位計を使用した。用いた測定装置の概要を図2に示す。測定用電極として 4 cm × 4 cm の銅板を鏡面研磨し金メッキしたものを用いた。この電極は金属遮蔽罐内に絶縁固定され、遮蔽罐を通して直接電位計入力コネクターにつなげる。

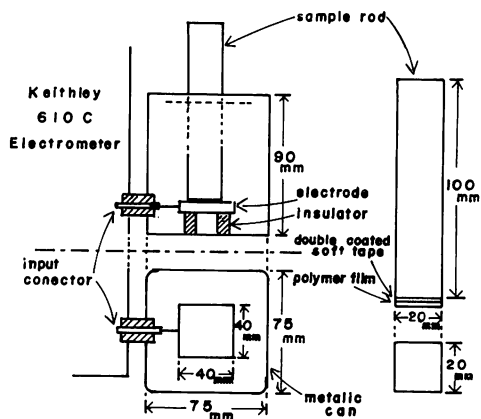


図2 実験装置

各種試料フィルムはそれぞれ 2 cm 平方に切り取られ、2 cm 平方長さ 10 cm の木の角棒の先端にソフトタイプの両面接着テープで貼付される。この木片を本報では試料棒と呼ぶ、この試料棒をアースしてある測定用金属電極上に直接または、この電極にフィルムを貼付しこのフィルム上に、接触放置する。接触平衡に達した後に測定電極のアースを離してから試料棒を電極より垂直に引きあげて金属遮蔽罐外に取り出す。この時の電位計の針のフレの最大値を読み取る、この値は試料棒と電極間に拘束された電荷の電位計に流れ込んだ量を表わす。即ち電極側に残った電荷をはかったことになる、したがって試料側ではこれと等量の反対符号の電荷があることになる。よって本実験においては試料側での発生電荷は常に測定された電荷とは逆符号であることに注意しなければならない。又この測定電荷は接触分離によりあらかじめ帯電していれば、その帯電による静電誘導により電極

上に発生した電荷も加わっており、又分離の際の電荷の逆流および外部への流出も考えねばならぬので、必ずしも発生電荷量を与えているとはいえない。

しかし分離による逆流および分離後の電荷の振舞については各測定とも同一条件におかれている金属電極側で測定しているので、各試料フィルムによつての測定値の違いはそのフィルムにより発生する電荷量の違いによるものと判断出来る。したがって各試料フィルムの接触帯電に対する性質の違いを、この測定値を比較することにより論ずることが出来る。

3. 試料並びに測定法

測定試料として比較的帯電量が多く、又いろいろな方面での需要が多くかつ種々の材料の入手が容易であり、又物理的に比較的同じような表面平滑さをもっていると思われる高分子フィルムを選んだ。これ等高分子物質は製造工程においても静帯電による障災害の問題も多く含み、又電気機能材料としても最近各方面において利用されるようになり、構造的にも単純であるので非常に広く研究されている。したがって帯電機構の基礎研究にも有利であると思えるのでこの等の材料の測定を行なった。

実験に用いたフィルムは主として詳細なデータと共に見本として分けてもらったものであり、その一覧を表1にあげる。ここにはこれ等のフィルムのメーカー名、商品名、その他の特性および略号・記号等をまとめて記した。本論文における略号や記号番号等はすべて本表にしたがう。これ以外にもメーカーは不詳であるが素性のはっきりしているものも教個加えて全体で38個の試料を使った。これらフィルムを貼付した試料棒には通し番号を記入して間違いのないようにし、かつ後で記したように測定順序を無作為に選べるようにした。これ等の試料棒は初期帯電を最小にするため、常にフィルム面がこすられることのないように、又他のものに触れぬように注意して、フィルム面を上又は横向きにしておかれた。初めは初期帯電を減小させるため種々の手段を構じて見たが。本測定においては充分時間をかけて放置する以外にははっきりした効果なく、むしろ弊害の見られる場合もあったので、これ等の除電法は本実験においては省いて測定を行なった。

初めにためして見た除電法は次の各方法である。

- 1) アルコール等の除電剤で処理する(拭く又は浸す。)
- 2) アースした金属板上にフィルムを接触させる。
- 3) フィルムをアルミ箔につつまアースしておく。
- 4) アースした金網内にフィルムを入れておく。
- 5) デシケーター内でフィルムをアースしておく。

1) 2) 3)の方法は試料が大きく帯電している時には明らかに効果が見られるが、帯電量の非常に小さい状態で測定する本実験においてはこれ等の操作は逆に帯電量を増加させる効果があることが分った。4) 5)の方法は最良と思われるが、空間に放置した場合に較べ、特に顕著な効果も見られず、かえって取扱いを煩雑にし、又不注意によるまさつなどで帯電などを発生させる原因になるもので、本実験での測定はすべてフィルム面を遮蔽された大気空間に放置し、他の物体と接触せぬように注意しながら試料棒を取りあげて測定を行なった。

又一回の接触帯電を行なうとこれにより発生した電荷が試料フィルムに残るので、次の測定には初期帯電として重なって測定される。この電荷が消失する迄次の測定は行なえない。しかし測定に失敗した時および次の測定を行なう時にはこの時間が問題になる。

これはその試料フィルムによって大きく違っているが。これ迄の実験より特に強く帯電した場合を除いては、大部分のフィルムにおいては約100分位放置することにより無視出来る位に消失していることが確かめられたので、測定間隔は2時間以上放すことにした。又接触平衡に達する時間であるが、これも試料により違いがあるが、これも他の人の結果⁽¹⁶⁾ならびに本測定より大体1～2分で平衡に達しているように見えるので接触時間は2分で平衡に達すると考え測定した。

本実験における測定値は、毎回の測定毎の接触の状況やその他の状況(例えば天候・気温・湿度や空間電位等)により変動があるので、その試料の帯電量として5回以上の測定値の平均を用いた。又毎回の測定は前に述べた理由で3時間以上離したので1日に多くて3回、従って1試料の測定は数日かかって測定される。測定電極にフィルムを貼付したフィルム・フィルム間の接触帯電の測定には、3cm平方に切ったフィルムを電極上に両面接着テープで貼付し、このフィルム(以下本報では対照

表1 使用フィルム一覧

Table 1. Summerly of used highpolymer films.

Maker	Trade name	Symbol	Thickness	Chemical structure	Note
旭 Dow Ltd.	サラン Saran	PVDC ₁	30 ^{μm}	(CH ₂ - C Cl ₂) _n	
旭硝子 Asahi Glass Co Ltd.	アフロン Aflon	PEF ₃	50	(CH ₂ - CH ₂) _n (CF ₂ - CF ₂) _n	
Bayer	Macrofol	PC ₂	20	(OCO ₂ C ₆ H ₄ CC ₂ H ₆ C ₆ H ₄) _n	Sol cast.
富士フィルム Fuji Photo Film Co.	TAC	AC ₁	120	(C ₆ H ₇ O ₅ CH ₃ CO ₃) _n	Sol cast.
クラレ Kuraray Co.,Ltd.	ビニロン Vinilon	PVA ₁	20	(C ₂ H ₂ - CHOH) _n	
	エバル Eval	PVA ₂	25	(CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ CHOH) _n	
呉羽化学 Kureha Chemical Industry Co.	KF film	PVDF ₁	6	(CH ₂ - CF ₂) _n	Stretched
		PVDF ₂	240	(CH ₂ - CF ₂) _n	
	クレハロン Kureharon	PVDC ₂	50	(CH ₂ - CCl ₂) _n	Stretched
三菱モンサント Mitsubishi Monsanto Chem. Ind. Co.	サントグラス Suntglass	PVC ₃	160	(CH ₂ - CHCl) _n	
	サントクリヤー Suntclear	PS ₃	200	(CH ₂ - CHC ₆ H ₅) _n	
三菱ガス化学 Mitsubishi Gas Che.Co.,Ltd.	ユーピロン Iupilon	PC ₁	100	(OCO ₂ C ₆ H ₄ CC ₂ H ₆ C ₆ H ₄) _n	Extrusion
三菱油化 Mitsubishi Petro- chemical Co.,Ltd.	ユカロン Yukaron	PE ₁	50	(CH ₂ - CH ₂) _n	
	ノーブレン Noblen	PP ₄	25	(CH ₂ - CHCH ₃) _n	Stretched
三菱樹脂 Mitsubishi Plastic Industries Ltd.	ヒシレックス Hishilex	PVC ₁	50	(CH ₂ - CHCl) _n	Stretched
	ビニホイル Vynifoil	PVC ₂	80	(CH ₂ - CHCl) _n	Extrusion
	スチレックス Stylex	PS ₃	40	(CH ₂ - CHC ₆ H ₅) _n	
	ダイヤホイル Diafoil	PET ₁	40	(OCH ₂ CH ₂ OCOC ₆ H ₄ CO)	Stretched
	ダイアミロン Diamilon C	PA ₃	50	(NHCO(CH ₂) _x) _n	Nonstretch
	ハイゼックス Hi-zex	PE ₃	60	(CH ₂ - CH ₂) _n	
三井石油化学 Mitsui Petrochem. Industries. Ltd.	Polypro	PP ₃	70	(CH ₂ - CHCH ₃) _n	Stretched
三井ポリケミカル Mitsui Polychem. Co.	ミラソン Mirason	PE ₂	50	(CH ₂ - CH ₂) _n	
東レ Toray Industries Inc.	トレファン Torayfan NO	PP ₁	40	(CH ₂ - CHCH ₃) _n	Nonstretch
	トレファン Torayfan BO	PP ₂	50	(CH ₂ - CHCH ₃) _n	Stretched
	Polystylen	PS ₁	100	(CH ₂ - CHC ₆ H ₅) _n	Stretched
	ルミラー Lumiler	PET ₂	25	(OCH ₂ CH ₂ OCOC ₆ H ₄ CO)	Stretched
	NY-12	PA ₂	50	(NHCO(CH ₂) _x) _n	
ユニチカ Unitika Ltd.	エムブレン Emblem	PA ₁	30	(NHCO(CH ₂) _x) _n	Stretched

フィルムと呼ぶ) 上に試料棒を接触し上記と同様の方法で帯電を測定した。この対照フィルム上での接触帯電も同様にして5回以上の測定を行ない平均値をとり、フィルム-フィルム間の帯電の測定値と考えた。

4. 測定結果とその整理

1) 金属との接触帯電

金メッキした測定電極と試料フィルム間の接触帯電の測定は、各フィルムの季節的又は経時的変化を知るために、対照フィルムの貼替えの時等を利用して随時金属電極が露出されている時に測定した。そのためこのデータは約2年に渡り25回得られているが、それを更に平均して、これを金属電極との接触帯電値とみなして表2のMの列に記入する。

表2 各試料に対する測定電位の例 (単位はV)
Table 2 Example of measured potentials. (unit: Volt)

Sample	NC	M	PC ₁	PA ₁	PP ₁	PS ₁	PVC ₁	PE ₁	PEF ₁
PEF ₁	2.4	19.6	23.7	14.6	8.3	60.4	14.5	14.8	-55.8
PEF ₂	0.9	3.1	12.0	4.8	0.0	-3.3	0.3	-1.7	-68.4
PEF ₃	7.0	18.6	30.3	19.2	13.1	-1.5	12.4	13.8	-81.2
PEF ₄	1.3	4.5	14.2	8.2	1.6	-3.5	0.3	1.1	-83.8
PVDF ₁	1.5	15.5	24.3	11.3	3.2	-7.5	7.6	1.6	-101.4
PVDF ₂	2.6	4.3	16.5	5.7	2.4	-6.9	-2.5	0.3	-85.4
PVC ₁	4.2	6.2	15.8	7.1	1.9	-4.4	0.7	3.4	-79.0
PVC ₂	1.2	2.8	13.8	6.5	-0.5	-1.6	1.4	1.7	-80.4
PVC ₃	2.3	6.5	22.3	8.1	4.3	-6.9	-0.4	3.5	-98.2
PVDC ₁	1.0	2.6	18.0	5.6	-1.6	-9.4	-3.7	-1.3	-107.6
PVDC ₂	2.0	2.3	17.9	3.5	-1.1	-8.5	-4.2	-1.7	-111.0
PVDC ₃	3.3	5.0	20.6	6.3	0.7	-7.6	-1.4	-0.8	-101.4
PE ₁	4.0	13.8	25.9	18.6	11.0	2.6	6.1	9.9	-86.0
PE ₂	8.6	13.4	25.8	12.0	10.0	3.1	5.7	10.3	-79.6
PE ₃	3.2	10.3	23.4	9.8	9.0	-2.1	4.8	6.4	-80.2
PE ₄	8.8	14.7	25.1	16.1	11.0	-3.2	2.9	8.4	-85.2
PP ₁	1.4	3.9	15.7	5.3	-0.3	-6.2	-2.2	-0.3	-91.2
PP ₂	1.6	4.3	16.8	6.0	0.3	-5.6	-3.3	-0.5	-92.6
PP ₃	2.5	7.3	19.2	9.1	4.3	0.0	0.4	4.9	-91.0
PP ₄	2.3	7.4	16.3	8.8	1.8	-5.5	0.8	0.8	-89.2
PP ₅	0.2	1.0	13.6	3.1	-0.6	-6.0	-2.8	-3.2	-90.6
PP ₆	2.4	5.6	19.6	6.1	2.5	-4.4	-0.6	2.5	-83.4
PS ₁	1.9	2.3	14.0	4.4	0.5	-7.7	-2.0	-0.2	-91.0
PS ₂	2.7	5.8	18.1	5.3	1.6	-7.8	-1.3	1.3	-104.2
PS ₃	0.0	-0.5	12.0	2.8	-2.9	-8.3	-3.4	-3.5	-89.2
PET ₁	2.2	3.0	16.1	6.9	0.5	-8.0	-1.6	0.5	-87.4
PET ₂	3.6	6.9	19.7	7.0	3.0	-6.8	1.2	2.5	-92.8
PVA ₁	-0.6	1.4	14.9	2.3	-5.0	-11.0	-2.6	-5.1	-110.8
PVA ₂	-0.1	1.6	14.0	3.5	-3.2	-9.5	-5.0	-3.9	-105.2
PC ₁	-1.3	-1.4	12.5	1.3	-4.2	-11.7	-4.2	-5.8	-109.2
PC ₂	-1.0	-1.3	11.8	-1.3	-5.1	-12.1	-5.6	-4.8	-105.4
PC ₃	0.6	-1.3	14.0	3.9	-1.9	-8.9	-4.4	-2.4	-99.8
PA ₁	-1.0	-0.7	14.7	2.8	-4.9	-13.1	-5.7	-4.2	-113.4
PA ₂	-0.8	-0.9	11.0	2.0	-4.3	-12.3	-4.4	-6.6	-99.4
PA ₃	-0.6	-0.2	17.0	3.1	-4.1	-12.6	-4.8	-4.1	-126.6
PA ₄	-1.3	-0.4	12.2	1.8	-4.9	-8.7	-4.6	-2.7	-100.4
AC ₁	1.0	1.4	12.6	2.7	-2.8	-8.1	-3.4	-2.4	-95.4
AC ₂	0.3	0.2	17.8	2.1	-2.6			-2.0	-114.6
Σ	70.4	188.6	663.2	246.4	41.0	-139.4	-15.0	32.1	-3567.4

各試料とも特に顕著な季節変化・経時変化のないことは前報にも述べたが⁽¹³⁾全体として季節や外界の影響で測定値が変わるので長期間の平均値をもって測定値とした。

次に試料の初期帯電量を知るため非接触による電荷測定を行なった。この為には測定電極上に直径1mmの針金で作った直径15mmのリングを置き、この上に試料棒を接触させて測定する。この方法で測られる電荷は試料棒のあらかじめもっている電荷による静電誘導で電極上に発生したものである。即ち初期帯電の電荷を測定したことになる。この測定も金属との接触帯電同様、対照フィルム交換の時を利用し随時6回に渡り測定し、この平均値を表2の左端NCの欄に記入した。NCとMを較べて見ると、NCは小さく大体Mに較べ無視出来るとすれば、M欄は金属電極との接触により発生した電荷と考えてよい。

2) フィルム間の接触帯電。

金属電極上に対照フィルムを貼付しこの上で接触帯電を測定することは図1の(b)で分かるようにフィルム間の接触帯電を測定することになる。実際にこの測定を行なっている内に2つの問題があることに気付いた。

その一は次々に測定するとき。測定電極側に前の試料棒との接触で生じた帯電が対照フィルムに残ることにより影響することである。

オ二は対照フィルムによっては数多くの接触帯電により、次の回の測定開始迄に充分帯電が減衰出来ない場合があることである。この2つとも測定に充分な時間間隔をおけば排除出来るはずであるが、それだけ時間を取り多くの測定をすることは物理的に不可能なので、次の対策を行なうことにより金属との接触測定と同一な時間間隔で測定した。

オ一の問題に対する対策として、測定回毎に試料棒の測定順序を変えて測定する。これにより前の試料による電極側の帯電の影響は不定となり平均を取ることににより打消される。

次にオ二番目の問題であるが、これはオ一の方法で測定した結果を回毎に並べて見ると大きく移動して行くものがある。その平均をとった値を2, 3の代表的フィルムについて表2に示す。例えば PC_1 については全体に大きな正の値を示し、又 PEF_1 については大きな負の値を与えている。これは対照フィルム上で次々と接触を行なうと発生した電荷が次の測定時迄に減衰しきらずにたまっていくことによるものと考えられる。この補正に

は次の考えを仮定しこれを実行した。

それは同一フィルム間においては同じ表面レベルにあるのだから接触帯電で電荷は発生しない。したがって同一フィルム間での測定で電荷が測られているのは一方の即ち測定電極側のフィルムが帯電していることによる誘導電荷によるものと考ええる。従って表2の中で同一フィルム同志の帯電量即ち□印の値は対照フィルムにおける蓄積電荷によるものであると考える。他の試料フィルムの測定においてもこれと同量の蓄積電荷が加わっているものとして、各測定値よりこの値を差引いたものを各フィルム間の真の接触帯電による帯電量を与えるものとする。

今このようにして補正した値について、すべての対照フィルムについて、縦横順序を合せて並べかえて行列を作りこれを表3に示す。

対照フィルムに用いなかった試料棒の値はここでは省いた。この表で対称位置にある値、例えば T_{AB} と T_{BA} とでは、相互にフィルムが逆の関係になっているのであるから $T_{AB} = -T_{BA}$ の関係でなければならない。今表3を見ると対角線をはさんで符号に関しては殆んど(約95%)一致していることが分る。大ききについては巾をどう見るかによって違うがかなり良く一致していると(倍巾にとれば60%位)考えられる。又各行列ともはなれる程大きな値をもっている傾向が見られる。今これを確かめるため。 AB フィルム間の接触帯電量として Q_{AB} を次のように定める。

$$Q_{AB} = |T_{AB}| + |T_{BA}|$$

又 A, B フィルムの間の値を持つフィルム C を使って

$$Q_{AB} = Q_{AC} + Q_{CB}$$

の加算性が成り立つかどうかを調べて見る、その為表4に各フィルムの接触帯電量 Q_{AB} を示した、この表を見ると大体一致することが分かる。更に一例としてこの表右端に PE_2-PC_2 間の帯電量について中間各フィルムを使って加算性を調べたものを記したが、大体一致していると見られる。今この表の配列は適当に定めたもので帯電量の順位を表わしているものではない。従ってここで得られた中間フィルムも使って作った帯電量の平均値 $\bar{M}$ を求めてこの値を改めてこの2つのフィルム間の接触帯電の値とし。この値を横軸にとり各フィルムを並べて見ると図3のようになり、各試料間の相対位置を定めることが出来る。この相対位置

表-3 接触帯電量 (単位:±0.1 V, 下線は負電位)
Table 3. Contact electrification charge. (unit:0.1 V, under line:negative.)

PER ₁	PE ₁	PER ₂	PE ₂	PER ₃	PE ₃	PER ₄	PE ₄	PVDF ₁	PVDF ₂	PR ₁	PVC ₁	PR ₂	PVC ₂	PER ₅	PE ₅	PVC ₃	PR ₃	PVC ₄	PER ₆	PE ₆	PVC ₅	PR ₄	PVC ₆	PER ₇	PE ₇	PVC ₇	PR ₅	PVDF ₃	PR ₆	PR ₇	PR ₈	PR ₉	PR ₁₀	PR ₁₁	PR ₁₂	PR ₁₃	PR ₁₄	PR ₁₅	PR ₁₆	PR ₁₇	PR ₁₈	PR ₁₉	PR ₂₀	PR ₂₁	PR ₂₂	PR ₂₃	PR ₂₄	PR ₂₅	PR ₂₆	PR ₂₇	PR ₂₈	PR ₂₉	PR ₃₀	PR ₃₁	PR ₃₂	PR ₃₃	PR ₃₄	PR ₃₅	PR ₃₆	PR ₃₇	PR ₃₈	PR ₃₉	PR ₄₀	PR ₄₁	PR ₄₂	PR ₄₃	PR ₄₄	PR ₄₅	PR ₄₆	PR ₄₇	PR ₄₈	PR ₄₉	PR ₅₀	PR ₅₁	PR ₅₂	PR ₅₃	PR ₅₄	PR ₅₅	PR ₅₆	PR ₅₇	PR ₅₈	PR ₅₉	PR ₆₀	PR ₆₁	PR ₆₂	PR ₆₃	PR ₆₄	PR ₆₅	PR ₆₆	PR ₆₇	PR ₆₈	PR ₆₉	PR ₇₀	PR ₇₁	PR ₇₂	PR ₇₃	PR ₇₄	PR ₇₅	PR ₇₆	PR ₇₇	PR ₇₈	PR ₇₉	PR ₈₀	PR ₈₁	PR ₈₂	PR ₈₃	PR ₈₄	PR ₈₅	PR ₈₆	PR ₈₇	PR ₈₈	PR ₈₉	PR ₉₀	PR ₉₁	PR ₉₂	PR ₉₃	PR ₉₄	PR ₉₅	PR ₉₆	PR ₉₇	PR ₉₈	PR ₉₉	PR ₁₀₀	PR ₁₀₁	PR ₁₀₂	PR ₁₀₃	PR ₁₀₄	PR ₁₀₅	PR ₁₀₆	PR ₁₀₇	PR ₁₀₈	PR ₁₀₉	PR ₁₁₀	PR ₁₁₁	PR ₁₁₂	PR ₁₁₃	PR ₁₁₄	PR ₁₁₅	PR ₁₁₆	PR ₁₁₇	PR ₁₁₈	PR ₁₁₉	PR ₁₂₀	PR ₁₂₁	PR ₁₂₂	PR ₁₂₃	PR ₁₂₄	PR ₁₂₅	PR ₁₂₆	PR ₁₂₇	PR ₁₂₈	PR ₁₂₉	PR ₁₃₀	PR ₁₃₁	PR ₁₃₂	PR ₁₃₃	PR ₁₃₄	PR ₁₃₅	PR ₁₃₆	PR ₁₃₇	PR ₁₃₈	PR ₁₃₉	PR ₁₄₀	PR ₁₄₁	PR ₁₄₂	PR ₁₄₃	PR ₁₄₄	PR ₁₄₅	PR ₁₄₆	PR ₁₄₇	PR ₁₄₈	PR ₁₄₉	PR ₁₅₀	PR ₁₅₁	PR ₁₅₂	PR ₁₅₃	PR ₁₅₄	PR ₁₅₅	PR ₁₅₆	PR ₁₅₇	PR ₁₅₈	PR ₁₅₉	PR ₁₆₀	PR ₁₆₁	PR ₁₆₂	PR ₁₆₃	PR ₁₆₄	PR ₁₆₅	PR ₁₆₆	PR ₁₆₇	PR ₁₆₈	PR ₁₆₉	PR ₁₇₀	PR ₁₇₁	PR ₁₇₂	PR ₁₇₃	PR ₁₇₄	PR ₁₇₅	PR ₁₇₆	PR ₁₇₇	PR ₁₇₈	PR ₁₇₉	PR ₁₈₀	PR ₁₈₁	PR ₁₈₂	PR ₁₈₃	PR ₁₈₄	PR ₁₈₅	PR ₁₈₆	PR ₁₈₇	PR ₁₈₈	PR ₁₈₉	PR ₁₉₀	PR ₁₉₁	PR ₁₉₂	PR ₁₉₃	PR ₁₉₄	PR ₁₉₅	PR ₁₉₆	PR ₁₉₇	PR ₁₉₈	PR ₁₉₉	PR ₂₀₀	PR ₂₀₁	PR ₂₀₂	PR ₂₀₃	PR ₂₀₄	PR ₂₀₅	PR ₂₀₆	PR ₂₀₇	PR ₂₀₈	PR ₂₀₉	PR ₂₁₀	PR ₂₁₁	PR ₂₁₂	PR ₂₁₃	PR ₂₁₄	PR ₂₁₅	PR ₂₁₆	PR ₂₁₇	PR ₂₁₈	PR ₂₁₉	PR ₂₂₀	PR ₂₂₁	PR ₂₂₂	PR ₂₂₃	PR ₂₂₄	PR ₂₂₅	PR ₂₂₆	PR ₂₂₇	PR ₂₂₈	PR ₂₂₉	PR ₂₃₀	PR ₂₃₁	PR ₂₃₂	PR ₂₃₃	PR ₂₃₄	PR ₂₃₅	PR ₂₃₆	PR ₂₃₇	PR ₂₃₈	PR ₂₃₉	PR ₂₄₀	PR ₂₄₁	PR ₂₄₂	PR ₂₄₃	PR ₂₄₄	PR ₂₄₅	PR ₂₄₆	PR ₂₄₇	PR ₂₄₈	PR ₂₄₉	PR ₂₅₀	PR ₂₅₁	PR ₂₅₂	PR ₂₅₃	PR ₂₅₄	PR ₂₅₅	PR ₂₅₆	PR ₂₅₇	PR ₂₅₈	PR ₂₅₉	PR ₂₆₀	PR ₂₆₁	PR ₂₆₂	PR ₂₆₃	PR ₂₆₄	PR ₂₆₅	PR ₂₆₆	PR ₂₆₇	PR ₂₆₈	PR ₂₆₉	PR ₂₇₀	PR ₂₇₁	PR ₂₇₂	PR ₂₇₃	PR ₂₇₄	PR ₂₇₅	PR ₂₇₆	PR ₂₇₇	PR ₂₇₈	PR ₂₇₉	PR ₂₈₀	PR ₂₈₁	PR ₂₈₂	PR ₂₈₃	PR ₂₈₄	PR ₂₈₅	PR ₂₈₆	PR ₂₈₇	PR ₂₈₈	PR ₂₈₉	PR ₂₉₀	PR ₂₉₁	PR ₂₉₂	PR ₂₉₃	PR ₂₉₄	PR ₂₉₅	PR ₂₉₆	PR ₂₉₇	PR ₂₉₈	PR ₂₉₉	PR ₃₀₀	PR ₃₀₁	PR ₃₀₂	PR ₃₀₃	PR ₃₀₄	PR ₃₀₅	PR ₃₀₆	PR ₃₀₇	PR ₃₀₈	PR ₃₀₉	PR ₃₁₀	PR ₃₁₁	PR ₃₁₂	PR ₃₁₃	PR ₃₁₄	PR ₃₁₅	PR ₃₁₆	PR ₃₁₇	PR ₃₁₈	PR ₃₁₉	PR ₃₂₀	PR ₃₂₁	PR ₃₂₂	PR ₃₂₃	PR ₃₂₄	PR ₃₂₅	PR ₃₂₆	PR ₃₂₇	PR ₃₂₈	PR ₃₂₉	PR ₃₃₀	PR ₃₃₁	PR ₃₃₂	PR ₃₃₃	PR ₃₃₄	PR ₃₃₅	PR ₃₃₆	PR ₃₃₇	PR ₃₃₈	PR ₃₃₉	PR ₃₄₀	PR ₃₄₁	PR ₃₄₂	PR ₃₄₃	PR ₃₄₄	PR ₃₄₅	PR ₃₄₆	PR ₃₄₇	PR ₃₄₈	PR ₃₄₉	PR ₃₅₀	PR ₃₅₁	PR ₃₅₂	PR ₃₅₃	PR ₃₅₄	PR ₃₅₅	PR ₃₅₆	PR ₃₅₇	PR ₃₅₈	PR ₃₅₉	PR ₃₆₀	PR ₃₆₁	PR ₃₆₂	PR ₃₆₃	PR ₃₆₄	PR ₃₆₅	PR ₃₆₆	PR ₃₆₇	PR ₃₆₈	PR ₃₆₉	PR ₃₇₀	PR ₃₇₁	PR ₃₇₂	PR ₃₇₃	PR ₃₇₄	PR ₃₇₅	PR ₃₇₆	PR ₃₇₇	PR ₃₇₈	PR ₃₇₉	PR ₃₈₀	PR ₃₈₁	PR ₃₈₂	PR ₃₈₃	PR ₃₈₄	PR ₃₈₅	PR ₃₈₆	PR ₃₈₇	PR ₃₈₈	PR ₃₈₉	PR ₃₉₀	PR ₃₉₁	PR ₃₉₂	PR ₃₉₃	PR ₃₉₄	PR ₃₉₅	PR ₃₉₆	PR ₃₉₇	PR ₃₉₈	PR ₃₉₉	PR ₄₀₀	PR ₄₀₁	PR ₄₀₂	PR ₄₀₃	PR ₄₀₄	PR ₄₀₅	PR ₄₀₆	PR ₄₀₇	PR ₄₀₈	PR ₄₀₉	PR ₄₁₀	PR ₄₁₁	PR ₄₁₂	PR ₄₁₃	PR ₄₁₄	PR ₄₁₅	PR ₄₁₆	PR ₄₁₇	PR ₄₁₈	PR ₄₁₉	PR ₄₂₀	PR ₄₂₁	PR ₄₂₂	PR ₄₂₃	PR ₄₂₄	PR ₄₂₅	PR ₄₂₆	PR ₄₂₇	PR ₄₂₈	PR ₄₂₉	PR ₄₃₀	PR ₄₃₁	PR ₄₃₂	PR ₄₃₃	PR ₄₃₄	PR ₄₃₅	PR ₄₃₆	PR ₄₃₇	PR ₄₃₈	PR ₄₃₉	PR ₄₄₀	PR ₄₄₁	PR ₄₄₂	PR ₄₄₃	PR ₄₄₄	PR ₄₄₅	PR ₄₄₆	PR ₄₄₇	PR ₄₄₈	PR ₄₄₉	PR ₄₅₀	PR ₄₅₁	PR ₄₅₂	PR ₄₅₃	PR ₄₅₄	PR ₄₅₅	PR ₄₅₆	PR ₄₅₇	PR ₄₅₈	PR ₄₅₉	PR ₄₆₀	PR ₄₆₁	PR ₄₆₂	PR ₄₆₃	PR ₄₆₄	PR ₄₆₅	PR ₄₆₆	PR ₄₆₇	PR ₄₆₈	PR ₄₆₉	PR ₄₇₀	PR ₄₇₁	PR ₄₇₂	PR ₄₇₃	PR ₄₇₄	PR ₄₇₅	PR ₄₇₆	PR ₄₇₇	PR ₄₇₈	PR ₄₇₉	PR ₄₈₀	PR ₄₈₁	PR ₄₈₂	PR ₄₈₃	PR ₄₈₄	PR ₄₈₅	PR ₄₈₆	PR ₄₈₇	PR ₄₈₈	PR ₄₈₉	PR ₄₉₀	PR ₄₉₁	PR ₄₉₂	PR ₄₉₃	PR ₄₉₄	PR ₄₉₅	PR ₄₉₆	PR ₄₉₇	PR ₄₉₈	PR ₄₉₉	PR ₅₀₀	PR ₅₀₁	PR ₅₀₂	PR ₅₀₃	PR ₅₀₄	PR ₅₀₅	PR ₅₀₆	PR ₅₀₇	PR ₅₀₈	PR ₅₀₉	PR ₅₁₀	PR ₅₁₁	PR ₅₁₂	PR ₅₁₃	PR ₅₁₄	PR ₅₁₅	PR ₅₁₆	PR ₅₁₇	PR ₅₁₈	PR ₅₁₉	PR ₅₂₀	PR ₅₂₁	PR ₅₂₂	PR ₅₂₃	PR ₅₂₄	PR ₅₂₅	PR ₅₂₆	PR ₅₂₇	PR ₅₂₈	PR ₅₂₉	PR ₅₃₀	PR ₅₃₁	PR ₅₃₂	PR ₅₃₃	PR ₅₃₄	PR ₅₃₅	PR ₅₃₆	PR ₅₃₇	PR ₅₃₈	PR ₅₃₉	PR ₅₄₀	PR ₅₄₁	PR ₅₄₂	PR ₅₄₃	PR ₅₄₄	PR ₅₄₅	PR ₅₄₆	PR ₅₄₇	PR ₅₄₈	PR ₅₄₉	PR ₅₅₀	PR ₅₅₁	PR ₅₅₂	PR ₅₅₃	PR ₅₅₄	PR ₅₅₅	PR ₅₅₆	PR ₅₅₇	PR ₅₅₈	PR ₅₅₉	PR ₅₆₀	PR ₅₆₁	PR ₅₆₂	PR ₅₆₃	PR ₅₆₄	PR ₅₆₅	PR ₅₆₆	PR ₅₆₇	PR ₅₆₈	PR ₅₆₉	PR ₅₇₀	PR ₅₇₁	PR ₅₇₂	PR ₅₇₃	PR ₅₇₄	PR ₅₇₅	PR ₅₇₆	PR ₅₇₇	PR ₅₇₈	PR ₅₇₉	PR ₅₈₀	PR ₅₈₁	PR ₅₈₂	PR ₅₈₃	PR ₅₈₄	PR ₅₈₅	PR ₅₈₆	PR ₅₈₇	PR ₅₈₈	PR ₅₈₉	PR ₅₉₀	PR ₅₉₁	PR ₅₉₂	PR ₅₉₃	PR ₅₉₄	PR ₅₉₅	PR ₅₉₆	PR ₅₉₇	PR ₅₉₈	PR ₅₉₉	PR ₆₀₀	PR ₆₀₁	PR ₆₀₂	PR ₆₀₃	PR ₆₀₄	PR ₆₀₅	PR ₆₀₆	PR ₆₀₇	PR ₆₀₈	PR ₆₀₉	PR ₆₁₀	PR ₆₁₁	PR ₆₁₂	PR ₆₁₃	PR ₆₁₄	PR ₆₁₅	PR ₆₁₆	PR ₆₁₇	PR ₆₁₈	PR ₆₁₉	PR ₆₂₀	PR ₆₂₁	PR ₆₂₂	PR ₆₂₃	PR ₆₂₄	PR ₆₂₅	PR ₆₂₆	PR ₆₂₇	PR ₆₂₈	PR ₆₂₉	PR ₆₃₀	PR ₆₃₁	PR ₆₃₂	PR ₆₃₃	PR ₆₃₄	PR ₆₃₅	PR ₆₃₆	PR ₆₃₇	PR ₆₃₈	PR ₆₃₉	PR ₆₄₀	PR ₆₄₁	PR ₆₄₂	PR ₆₄₃	PR ₆₄₄	PR ₆₄₅	PR ₆₄₆	PR ₆₄₇	PR ₆₄₈	PR ₆₄₉	PR ₆₅₀	PR ₆₅₁	PR ₆₅₂	PR ₆₅₃	PR ₆₅₄	PR ₆₅₅	PR ₆₅₆	PR ₆₅₇	PR ₆₅₈	PR ₆₅₉	PR ₆₆₀	PR ₆₆₁	PR ₆₆₂	PR ₆₆₃	PR ₆₆₄	PR ₆₆₅	PR ₆₆₆	PR ₆₆₇	PR ₆₆₈	PR ₆₆₉	PR ₆₇₀	PR ₆₇₁	PR ₆₇₂	PR ₆₇₃	PR ₆₇₄	PR ₆₇₅	PR ₆₇₆	PR ₆₇₇	PR ₆₇₈	PR ₆₇₉	PR ₆₈₀	PR ₆₈₁	PR ₆₈₂	PR ₆₈₃	PR ₆₈₄	PR ₆₈₅	PR ₆₈₆	PR ₆₈₇	PR ₆₈₈	PR ₆₈₉	PR ₆₉₀	PR ₆₉₁	PR ₆₉₂	PR ₆₉₃	PR ₆₉₄	PR ₆₉₅	PR ₆₉₆	PR ₆₉₇	PR ₆₉₈	PR ₆₉₉	PR ₇₀₀	PR ₇₀₁	PR ₇₀₂	PR ₇₀₃	PR ₇₀₄	PR ₇₀₅	PR ₇₀₆	PR ₇₀₇	PR ₇₀₈	PR ₇₀₉	PR ₇₁₀	PR ₇₁₁	PR ₇₁₂	PR ₇₁₃	PR ₇₁₄	PR ₇₁₅	PR ₇₁₆	PR ₇₁₇	PR ₇₁₈	PR ₇₁₉	PR ₇₂₀	PR ₇₂₁	PR ₇₂₂	PR ₇₂₃	PR ₇₂₄	PR ₇₂₅	PR ₇₂₆	PR ₇₂₇	PR ₇₂₈	PR ₇₂₉	PR ₇₃₀	PR ₇₃₁	PR ₇₃₂	PR ₇₃₃	PR ₇₃₄	PR ₇₃₅	PR ₇₃₆	PR ₇₃₇	PR ₇₃₈	PR ₇₃₉	PR ₇₄₀	PR ₇₄₁	PR ₇₄₂	PR ₇₄₃	PR ₇₄₄	PR ₇₄₅	PR ₇₄₆	PR ₇₄₇	PR ₇₄₈	PR ₇₄₉	PR ₇₅₀	PR ₇₅₁	PR ₇₅₂	PR ₇₅₃	PR ₇₅₄	PR ₇₅₅	PR ₇₅₆	PR ₇₅₇	PR ₇₅₈	PR ₇₅₉	PR ₇₆₀	PR ₇₆₁	PR ₇₆₂	PR ₇₆₃	PR ₇₆₄	PR ₇₆₅	PR ₇₆₆	PR ₇₆₇	PR ₇₆₈	PR ₇₆₉	PR ₇₇₀	PR ₇₇₁	PR ₇₇₂	PR ₇₇₃	PR ₇₇₄	PR ₇₇₅	PR ₇₇₆	PR ₇₇₇	PR ₇₇₈	PR ₇₇₉	PR ₇₈₀	PR ₇₈₁	PR ₇₈₂	PR ₇₈₃	PR ₇₈₄	PR ₇₈₅	PR ₇₈₆	PR ₇₈₇	PR ₇₈₈	PR ₇₈₉	PR ₇₉₀	PR ₇₉₁	PR ₇₉₂	PR ₇₉₃	PR ₇₉₄	PR ₇₉₅	PR ₇₉₆	PR ₇₉₇	PR ₇₉₈	PR ₇₉₉	PR ₈₀₀	PR ₈₀₁	PR ₈₀₂	PR ₈₀₃	PR ₈₀₄	PR ₈₀₅	PR ₈₀₆	PR ₈₀₇	PR ₈₀₈	PR ₈₀₉	PR ₈₁₀	PR ₈₁₁	PR ₈₁₂	PR ₈₁₃	PR ₈₁₄	PR ₈₁₅	PR ₈₁₆	PR ₈₁₇	PR ₈₁₈	PR ₈₁₉	PR ₈₂₀	PR ₈₂₁	PR ₈₂₂	PR ₈₂₃	PR ₈₂₄	PR ₈₂₅	PR ₈₂₆	PR ₈₂₇	PR ₈₂₈	PR ₈₂₉	PR ₈₃₀	PR ₈₃₁	PR ₈₃₂	PR ₈₃₃	PR ₈₃₄	PR ₈₃₅	PR ₈₃₆	PR ₈₃₇	PR ₈₃₈	PR ₈₃₉	PR ₈₄₀	PR ₈₄₁	PR ₈₄₂	PR ₈₄₃	PR ₈₄₄	PR ₈₄₅	PR ₈₄₆	PR ₈₄₇	PR ₈₄₈	PR ₈₄₉	PR ₈₅₀	PR ₈₅₁	PR ₈₅₂	PR ₈₅₃	PR ₈₅₄	PR ₈₅₅	PR ₈₅₆	PR ₈₅₇	PR ₈₅₈	PR
------------------	-----------------	------------------	-----------------	------------------	-----------------	------------------	-----------------	-------------------	-------------------	-----------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	-----------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	-----------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	-----------------	------------------	-----------------	-------------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	----

表4. 各フィルム間の接触帯電の大きさ。

Table 4. The value of contact electrification between each film.

PEF ₁	PE ₂	PEF ₃	PE ₁	PE ₃	PVDF ₁	PVDF ₂	PP ₁	PVC ₁	PP ₃	PVC ₃	PEF ₂	PET ₂	PS ₂	PVDC ₁	PP ₂	PP ₁	PS ₁	PS ₃	PVDC ₂	PA ₁	AC ₁	PVA ₁	PA ₃	PA ₂	PC ₁	PC ₂	PE ₂
0	382	594	351	633	469	349	40	370	436	504	288	471	553	578	419	440	1033	425	1018	694	525	1143	785	603	630	745	PC ₂
0	38	12	87	163	82	66	96	130	160	153	105	169	101	152	201	167	200	177	178	143	200	209	203	223	233	233	
0	56	65	263	109	102	153	111	119	136	233	236	219	141	214	118	185	382	340	291	392	312	284	338	305	343		
0	46	145	137	141	119	153	79	171	151	122	138	170	215	204	181	233	299	252	322	282	217	234	295	307			
0	167	87	63	68	132	133	135	92	79	108	155	148	120	146	154	191	219	216	241	196	220	222	309				
0	223	178	215	180	174	153	142	165	230	259	201	179	229	251	313	306	211	244	274	401	264	427					
0	93	70	81	158	107	80	74	73	118	105	61	116	38	97	57	79	188	112	120	142	224						
0	6	66	76	44	46	89	56	84	48	52	77	45	105	88	98	104	134	85	111	177							
0	24	37	4	29	37	60	53	51	60	81	100	107	97	105	98	115	82	126	222								
0	30	63	57	18	40	45	54	95	94	78	125	114	145	169	182	136	149	279									
0	19	27	21	21	49	67	13	67	57	76	87	101	82	103	134	117	277										
0	37	58	60	106	23	23	77	67	124	122	142	122	115	83	122	275											
0	33	54	67	56	25	61	89	84	94	99	106	101	113	111	216												
0	15	23	27	7	19	34	67	60	54	66	69	76	84	253													
0	60	29	22	59	5	58	49	21	48	59	106	76	177														
0	32	22	21	60	52	36	53	5	60	74	52	204															
0	23	34	26	71	66	91	63	80	71	86	287																
0	19	27	70	38	67	65	88	55	77	244																	
0	22	62	22	59	87	35	32	53	253																		
0	26	32	34	47	49	67	77	254																			
0	11	15	3	41	37	75	253																				
0	18	35	28	7	15	158																					
0	11	19	35	26	226																						
0	13	92	63	272																							
0	17	12	215																								
0	24	247																									
0																											
$\overline{M}=253$																											

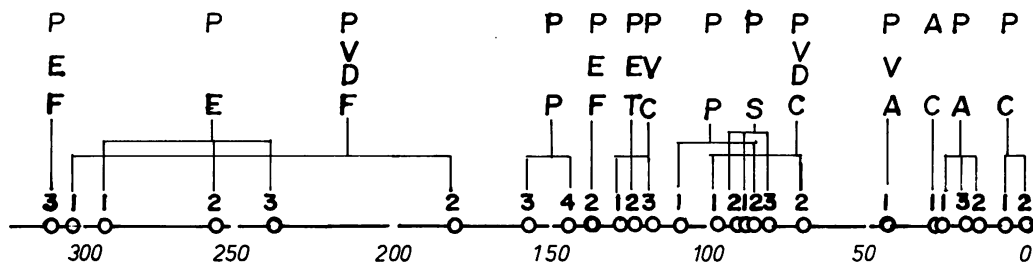


図3 接触帯電系

は各測定により測られた帯電量の関係とよく一致している。

この配列は従来の帯電列とは違い、各試料が相互にある定まった間隔で配列され、その間隔がそれぞれその接触帯電量の大きさを与えていることである。

5. 測定結果と考察

今迄も金属に対する半導体や高分子物質の接触帯電の測定は種々の方法で行なわれており、その定量的なデータ等から半導体や高分子表面の仕事函数の値も求められている。^(17,18)

本実験においては、多くの高分子フィルム間の接触帯電の帯電量測定を行ない、その帯電量間の定量的な関係を求め、各種高分子フィルム間の接触帯電による発生電荷の比較を行なった。その結果各種フィルム間の接触帯電量も金属との接触帯電と同じように配列されることが分った(表2を見よ)。このことは高分子フィルム間の帯電も金属に対する帯電の時と同様に、接触両面の表面エネルギーレベルの差による電子の移動により帯電が発生することを示唆するものと考えられる。従って各フィルム間の帯電量を知ることは、各フィルムの表面レベルの大きさを知り、間接的ではあるが表面エネルギーの様子を知り得て、直接測定の困難なこの問題に一つの手がかりを与えるものであると考える。

次に同一材質フィルムに対する帯電量の差異は比較的小さいと見られる。これは可塑剤・添加剤や表面処理の違い等、加えられた不純物による影響は本測定においては比較的小さく、その表面状態は主としてそのフィルムの構造物質によって定まっていると思われる。

それ故本方法により、種々の条件の下で高分子フィルムの接触帯電量の測定を行なうことは高分子物質の表面の状態や表面構造の研究および静電機構解明へのアプローチの一つでもあると考えられる。

しかし本測定は数回の測定値の平均でありそれを更にまた操作したものであるので真の値を示しているものとは到底考えられない。

今後更に実験を行なう為には同一条件で唯一回の測定で比較議論出来る方向に進めて行かなければならぬ。しかしこれはなかなか困難なことである。というのは最初に述べたように、静電現象には諸種の要因がからみ合って測定値を変動させる。本実験においても時に異常な値を示す場合も

あり、数回の測定のし直しや平均値を取ることにより多くの場合この値は修正された。しかし本測定においても PEF_1 の試料においては、ある時突然異常に大きな帯電を示し、数日間に渡りその値を維持した。これが全実験を通じて数回起こりこの為、或る対照フィルムに対しては異常に大きな値を示した(表3の PEF_1 の列を見よ)。全体としてもこのフィルムに対しては大きな変動があり、その為表4により、和で求めて見ると1200~400の間に散り $\bar{M}$ として683となり、この値は図3の PEF_3 の位置より倍以上左にずれるので省いた。この原因は不明であるが何かの理由でフィルム内部に大きな帯電が生じたものではないかと思われる。

又ここで論じたものは接触帯電により発生した電荷量であり。実際に通常フィルムに保持されている帯電量は、そのフィルム内での電荷消失や移動および漏洩等も考えねばならなから図3の配列は帯電量の多いものの順の配列ではないことに注意する。しかしこの配列は従来の摩擦帯電列と大体一致しており又本実験においてこの配列フィルムのまさつ測定を行なって見ると左方のものは負、右方は正に帯電することが確められた。

6. あとがき

高分子の帯電機構をさぐるため、従来あまりなされていなかった高分子フィルム間の接触帯電の定量的な測定を行ない。これにより金属におけると同様な表面レベルの考えの導入により接触帯電の説明がつく、この事は *Fuhrmann*⁽¹⁹⁾ その他の人^(20,21) に支持されている絶縁体同志の帯電も電子で考える電子説を支持するものであると思う。しかしこれは統計的処理の結果であり、実際には諸種要因もありイオン説^(4,22) を否定するものではない。今後はこれだけの実験事実をふまえて、その上での確かな判断の行なえるような方向で実験を重ねて行きたい。

おわりに本実験に使用した各種フィルムについてはたびたび見本ならびにデータを提供して頂いた各フィルムメーカーの方々に御礼申しあげると共に、国内留学として昭和54年度に10ヶ月間北大において研究に専念出来る機会を与えて下さった文部省および本校教職員の皆様に深甚の感謝を致します。又研究の場を提供下され実験に種種の便宜・御協力ならびに御指導下さった北大工学部応用物理学科小田島晟教授並びに同教室員の方方にも感謝と御礼を申しあげます。

参 考 文 献

- 1) 上田実外 静電気の基礎 朝倉書店 (1971)
- 2) 静電気ハンドブック 地人書館
- 3) C.F.Gallo, S.Ahujia. ISA '75 ANNUAL 18 A (1976) 420
- 4) W.R.Harper : Contact and Frictional Electrification, Oxford (1968)
- 5) H.Krupp : Static Electrification Conf.Ser. 11, P 1 (1971)
- 6) 村田雄司 静電気学会誌 3 (1979) 76.
- 7) Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Application, Elsevier (1979)
- 8) 土田英俊, 篠原功 高分子 16 (1967) 347
- 9) Henniker Nature 196 (1962) 414
- 10) C.F.Gallo, W.L.Lama, J.of Electrostatics 2 (1976) 145
- 11) 吉田元郎 苫高専紀要 7 (1972), 42
- 12) 吉田元郎 苫高専紀要 11 (1976), 7
- 13) 吉田元郎 苫高専紀要 13 (1978), 49
- 14) S. M. Skinner I.E.C. 50 (1958) 912
- 15) W.R.Harper : Static Electrification, Conf.Ser. 4 (1967) 3
- 16) R.Elsdon, F.R.G.Mitchell, J.Phys D 9 (1976) 1445
- 17) D.K.Davies J.Phys D 2 (1969) 1533
- 18) I.I.Inculet Electrostatics Its Application chap 5, JOHN WILEY & SONS (1973)
- 19) I. Fuhrmann. J.Electrostatics 4 (1977) 109
- 20) B.V.Derjaguin A V.P.Smilga, J.Appl. Phys. 38 (1967) 4609
- 21) Y.Murata, S.Kittaka, J.J.A.P.18 (1979) 2215
- 22) 舛井, 本田, 長坂 金属表面技術 29 (1978) 485
(昭和 55 年 11 月 28 日受理)