



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I873121 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：109102981

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08F14/22 (2006.01)

C08L27/16 (2006.01)

C08K5/17 (2006.01)

C08K5/42 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

H10N30/857 (2023.01)

(30)優先權：2019/01/31 日本

2019-015190

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：長濱宅磨 NAGAHAMA, TAKUMA (JP)；前田真一 MAEDA, SHINICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP S61-72061A

JP 2005-350621A

US 6610766B1

WO 2012/172876A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

聚偏二氟乙烯膜形成用組成物

(57)摘要

本發明提供一種聚偏二氟乙烯膜形成用組成物，其係包含：

聚偏二氟乙烯、

選自硫酸系界面活性劑、磺酸系界面活性劑及四級銨鹽型界面活性劑的至少一種界面活性劑、及溶媒。



公告本

I873121

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚偏二氟乙烯膜形成用組成物

【中文】

本發明提供一種聚偏二氟乙烯膜形成用組成物，其係包含：

聚偏二氟乙烯、

選自硫酸系界面活性劑、磷酸系界面活性劑及四級銨鹽型界面活性劑的至少一種界面活性劑、及溶媒。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚偏二氟乙烯膜形成用組成物

【技術領域】

【0001】 本案係有關於一種聚偏二氟乙烯膜形成用組成物。

【先前技術】

【0002】 聚偏二氟乙烯(PVDF)存有 α 型、 β 型及 γ 型此3種結晶構造。此等PVDF的多晶型當中， β 型結晶(β 晶)係具有每單位晶格的最大自發極化，已知會顯示較高的強介電性及壓電特性(專利文獻1)。

【0003】 有人揭示透過使用包含硝酸鋁九水合物或硝酸鎂六水合物的PVDF溶液在基板上形成PVDF膜，可提升PVDF的 β 型結晶率(β 晶化率)(專利文獻1)；隨著 β 晶化率的提升，亦可望提升強介電性及壓電特性，而要求進一步之改善。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2010-45059號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】本發明係有鑑於前述實情而完成者，以提供一種可提供具有較高之 β 晶化率之PVDF膜的PVDF膜形成用組成物及由該組成物所得的PVDF膜為目的。

[解決課題之手段]

【0006】本案發明人等為達成前述目的而致力累積多次研究的結果發現，包含PVDF、既定的界面活性劑與溶媒的組成物可提供具有高 β 晶化率的PVDF膜，遂完成本發明。

【0007】亦即，本發明係提供下述之聚偏二氟乙烯膜形成用組成物及聚偏二氟乙烯膜。

1. 一種聚偏二氟乙烯膜形成用組成物，其係包含：
聚偏二氟乙烯、

選自硫酸系界面活性劑、磷酸系界面活性劑及四級銨鹽型界面活性劑的至少一種界面活性劑、及
溶媒。

2. 如1之聚偏二氟乙烯膜形成用組成物，其中前述界面活性劑係選自烷基硫酸鹽、烷基磷酸鹽、烷基苯磷酸鹽、烷基三甲基銨鹽的至少一種。

3. 如1或2之聚偏二氟乙烯膜形成用組成物，其中前述界面活性劑的摻混量，相對於聚偏二氟乙烯100質量份為0.001~20質量份。

4. 一種聚偏二氟乙烯膜，其係由如1~3中任一項之

聚偏二氟乙烯膜形成用組成物而得。

5. 如4之聚偏二氟乙烯膜，其中前述聚偏二氟乙烯膜係包含 β 型結晶構造。

6. 如5之聚偏二氟乙烯膜，其中前述聚偏二氟乙烯的 β 型結晶率為70質量%以上。

7. 一種聚偏二氟乙烯膜之製造方法，其係包含在使用如1~3中任一項之聚偏二氟乙烯膜形成用組成物形成聚偏二氟乙烯膜時，以55~105℃進行熱處理。

[發明之效果]

【0008】本發明之PVDF膜形成用組成物可提供具有高 β 晶化率的PVDF膜。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0009】本發明之PVDF膜形成用組成物係包含：PVDF、選自硫酸系界面活性劑、磷酸系界面活性劑及四級銨鹽型界面活性劑的至少一種界面活性劑、及溶媒。

【0010】於本發明中，以前述PVDF而言，較佳具有既定的黏度，可舉出例如具有以下黏度者。

(1)依循ASTM D3835所測得之熔融溫度232℃、剪切速度100sec⁻¹下的熔融黏度較佳為2.0~60.0Kpoise，更佳為4.0~55Kpoise者

(2)依循ISO 1060-1所測得之固有黏度較佳為0.5~4.0

dl/g，更佳為0.7~1.5dl/g者

【0011】就前述界面活性劑而言，係包含選自硫酸系界面活性劑、磺酸系界面活性劑及四級銨鹽型界面活性劑的至少一種；於本發明中，較佳包含選自硫酸系界面活性劑及磺酸系界面活性劑的至少一種。

【0012】硫酸系界面活性劑可舉出烷基硫酸鹽等。此等界面活性劑所含之烷基的碳數較佳為8~20，更佳為10~18。具體例可舉出十二基硫酸鈉、十四基硫酸鈉、十六基硫酸鈉、十八基硫酸鈉、十二基硫酸鋰等。

【0013】磺酸系界面活性劑可舉出烷基磺酸鹽、烷基苯磺酸鹽等。此等界面活性劑所含之烷基的碳數較佳為8~20，更佳為10~18。具體例可舉出1-癸磺酸鈉、十二基苯磺酸鈉等。

【0014】四級銨鹽型界面活性劑可舉出烷基三甲基銨鹽等。此等界面活性劑所含之烷基的碳數較佳為8~20，更佳為10~18。具體例可舉出十六基三甲基溴化銨等。

【0015】前述界面活性劑的摻混量，相對於PVDF100質量份較佳為0.001~20質量份，更佳為0.1~15質量份，再更佳為1~10質量份。藉由將界面活性劑的摻混量定為前述範圍，可獲得具有高 β 晶化率的PVDF膜。

【0016】作為前述溶媒，只要是可溶解PVDF及界面活性劑者則不特別限定。此種溶媒可舉出N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、磷酸三乙酯、四氫呋喃、環戊基甲基醚、 γ -丁內酯、環戊酮、環己

酮、3-甲基環己酮、異佛爾酮、薄荷酮、碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、三氯乙烷、氯二氟甲烷、丙酮、甲基乙基酮、甲基戊基酮、乙腈、N,N-二甲基乙醯胺、六甲基磷醯胺、四甲基脲、乙酸乙酯、乙酸、吡啶、乙酸丁酯、聚乙二醇甲醚丙烯酸酯、環丁砜、1,4-二噁烷等。此等當中，較佳為DMF、丙酮、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、甲基乙基酮，更佳為DMF及丙酮，再更佳為DMF及丙酮的混合溶媒。前述溶媒可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。

【0017】基於成膜性及溶解度觀點，前述溶媒的用量，相對於PVDF100質量份較佳為400~99,900質量份，更佳為900~19,900質量份，再更佳為900~9,900質量份。

【0018】使用本發明之PVDF膜形成用組成物所得之PVDF膜的結晶度，在全體PVDF中較佳為30質量%以上，更佳為40質量%以上，再更佳為50質量%以上。結晶度若為50質量%以上，可望獲得更優良的強介電性及壓電特性。此外，結晶度的上限為100質量%，惟通常為60質量%左右。

【0019】前述PVDF膜之PVDF的 β 晶化率，在結晶化之PVDF中較佳為50質量%以上，更佳為65質量%以上，再更佳為75質量%以上。 β 晶化率若為75質量%以上，可望獲得更優良的強介電性及壓電特性。此外， β 晶化率的上限為100質量%，惟通常為90質量%左右。

【0020】使用本發明之組成物形成PVDF膜時，可採

用週知方法，可舉出溶媒澆鑄法、刮刀法、旋轉塗佈法、電紡絲法、狹縫塗佈、輥塗、噴墨、浸漬塗佈及網版印刷等。

【0021】於形成PVDF膜之際，視需求，為了促進乾燥及結晶化亦可實施熱處理。此時的加熱溫度較佳為 $55\sim 105^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。又，加熱時間較佳為 $1\sim 240$ 分鐘，更佳為 $5\sim 30$ 分鐘。藉此加熱處理，可提高 β 晶化率。

【0022】於前述熱處理中使用於加熱的器具可舉出例如加熱板、烘箱等。加熱環境可為空氣下或惰性氣體下，又，亦可為常壓下或減壓下。

【0023】PVDF膜的厚度通常為 $50\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ 左右，較佳為 $100\text{nm}\sim 20\mu\text{m}$ 左右，更佳為 $1\sim 10\mu\text{m}$ 左右。膜厚可藉由調整組成物的濃度或成膜條件等來調整。

此外，前述膜厚可藉由測微計或段差計(微細形狀測定機)等來測定。

[實施例]

【0024】以下舉出實施例及比較例更詳細地說明本發明，惟本發明非限定於下述實施例。此外，使用之裝置及PVDF如下。

【0025】

[裝置]

(1)差示掃描熱量測定(DSC)：PerkinElmer公司製

「DiamondDSC」

(2)傅立葉轉換紅外線光譜儀1：島津製作所(股)製
「IRPrestige-21」、試料室一體型單次反射型全反射測定
裝置：MIRacle 10

(3)傅立葉轉換紅外線光譜儀2：Thermo Fisher
Scientific(股)製「Nicolet iS5」

【0026】

[PVDF]

(1)PVDF1：Arkema公司製「kynar721」、依循ASTM
D3835所測得之熔融溫度 232°C 、剪切速度 100sec^{-1} 下的熔
融黏度 $4.0\sim 8.0\text{Kpoise}$

(2)PVDF2：Kureha(股)製「KF Polymer 850」、依循
ISO 1060-1所測定之固有黏度 0.85dl/g

【0027】

[1]PVDF膜形成用組成物的調製

[實施例1-1]組成物A1的調製

使PVDF1 100質量份溶解於DMF(純正化學(股)製)450
質量份與丙酮(純正化學(股)製)450質量份的混合溶媒後，
添加十二基硫酸鈉(東京化成工業(股)製 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$)10質
量份，攪拌至呈均勻而使其溶解。其次，藉由針筒過濾器
($5\mu\text{m}$)將所得溶液過濾而得到組成物A1。

【0028】

[實施例1-2]組成物B1的調製

除將十二基硫酸鈉的摻混量變更為7質量份以外係以

與實施例 1-1 同樣的方法調製成組成物 B1。

【 0029】

[實施例 1-3]組成物 C1 的調製

除將十二基硫酸鈉的摻混量變更為 5 質量份以外係以與實施例 1-1 同樣的方法調製成組成物 C1。

【 0030】

[實施例 1-4]組成物 D1 的調製

除將十二基硫酸鈉的摻混量變更為 3 質量份以外係以與實施例 1-1 同樣的方法調製成組成物 D1。

【 0031】

[實施例 1-5]組成物 E1 的調製

除將十二基硫酸鈉的摻混量變更為 1 質量份以外係以與實施例 1-1 同樣的方法調製成組成物 E1。

【 0032】

[比較例 1-1]組成物 F1 的調製

除未摻混十二基硫酸鈉以外係以與實施例 1-1 同樣的方法調製成組成物 F1。

【 0033】

[實施例 1-6]組成物 A2 的調製

使 PVDF2 100 質量份溶解於 DMF950 質量份與丙酮 950 質量份的混合溶媒後，添加十二基硫酸鈉 10 質量份，攪拌至呈均勻而使其溶解。其次，藉由針筒過濾器 (5 μ m) 將所得溶液過濾而得到組成物 A2。

【 0034】

[實施例 1-7]組成物 B2 的調製

除將十二基硫酸鈉的摻混量變更為 7 質量份以外係以與實施例 1-6 同樣的方法調製成組成物 B2。

【0035】

[實施例 1-8]組成物 C2 的調製

除將十二基硫酸鈉的摻混量變更為 5 質量份以外係以與實施例 1-6 同樣的方法調製成組成物 C2。

【0036】

[實施例 1-9]組成物 D2 的調製

除將十二基硫酸鈉的摻混量變更為 3 質量份以外係以與實施例 1-6 同樣的方法調製成組成物 D2。

【0037】

[實施例 1-10]組成物 E2 的調製

除將十二基硫酸鈉的摻混量變更為 0.02g 以外係以與實施例 1-6 同樣的方法調製成組成物 E2。

【0038】

[比較例 1-2]組成物 F2 的調製

除未摻混十二基硫酸鈉以外係以與實施例 1-6 同樣的方法調製成組成物 F2。

【0039】

[實施例 1-11]組成物 G 的調製

使 PVDF2 100 質量份溶解於 DMF950 質量份與丙酮 950 質量份的混合溶媒後，添加十四基硫酸鈉 (FUJIFILM Wako Pure Chemical(股)製 $C_{14}H_{29}SO_4Na$)10 質量份，攪拌

至呈均勻而使其溶解。其次，藉由針筒過濾器(5 μ m)將所得溶液過濾而得到組成物G。

【0040】

[實施例1-12]組成物H的調製

除將十四基硫酸鈉變更為十六基硫酸鈉(FUJIFILM Wako Pure Chemical(股)製C₁₆H₃₃SO₄Na)以外係以與實施例1-13同樣的方法調製成組成物H。

【0041】

[實施例1-13]組成物I的調製

除將十四基硫酸鈉變更為十八基硫酸鈉(FUJIFILM Wako Pure Chemical(股)製C₁₈H₃₇SO₄Na)以外係以與實施例1-13同樣的方法調製成組成物I。

【0042】

[實施例1-14]組成物J的調製

除將十四基硫酸鈉變更為十二基硫酸鋰(FUJIFILM Wako Pure Chemical(股)製C₁₂H₂₅SO₄Li)以外係以與實施例1-13同樣的方法調製成組成物J。

【0043】

[實施例1-15]組成物K的調製

除將十四基硫酸鈉變更為1-癸磺酸鈉(東京化成工業(股)製C₁₀H₂₁SO₃Na)以外係以與實施例1-13同樣的方法調製成組成物K。

【0044】

[實施例1-16]組成物L的調製

除將十四基硫酸鈉變更為十六基三甲基溴化鉍
(FUJIFILM Wako Pure Chemical(股)製 $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]Br$)
以外係以與實施例 1-13 同樣的方法調製成組成物 L。

【0045】

[比較例 1-3]組成物 M 的調製

除將十四基硫酸鈉變更為月桂酸鈉(東京化成工業(股)
製 $C_{11}H_{23}COONa$)以外係以與實施例 1-13 同樣的方法調製成
組成物 M。

【0046】

[比較例 1-4]組成物 N 的調製

除將十四基硫酸鈉變更為 N-十二醯基肌胺酸鈉
(FUJIFILM Wako Pure Chemical (股) 製
 $C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa$)以外係以與實施例 1-13 同樣的
方法調製成組成物 N。

【0047】

[比較例 1-5]組成物 O 的調製

除將十四基硫酸鈉變更為磷酸單十二基鈉(東京化成
工業(股)製 $C_{12}H_{25}PO_4Na_2$)以外係以與實施例 1-13 同樣的方
法調製成組成物 O。

【0048】

[比較例 1-6]組成物 P 的調製

除將十四基硫酸鈉變更為十二基二甲基(3-磺丙基)鉍
氫氧化物分子內鹽(東京化成工業(股)製 $C_{17}H_{37}NO_3S$)以外
係以與實施例 1-13 同樣的方法調製成組成物 P。

【 0049】**[2]PVDF膜的製造****[實施例 2-1]**

將實施例 1-1 中所得之組成物 A1 滴加 300 μ L 於培養皿 (ϕ 35mm) 上，並使溶液均勻地擴展。其次，藉由將培養皿在加熱至 80 $^{\circ}$ C 的加熱板上進行 5 分鐘的熱處理，進行乾燥與結晶化而得到由 PVDF 所構成之膜厚約 10 μ m 之可自行支撐的膜 a1。

【 0050】**[實施例 2-2~2-4、比較例 2-1]**

除分別使用實施例 1-3~1-5 中所得之組成物 C1、D1 及 E1，以及比較例 1-1 中所得之 F1 來替代組成物 A1 以外，係以與實施例 2-1 同樣的方法得到由 PVDF 所構成之膜厚約 10 μ m 之可自行支撐的膜 c1、d1、e1 及 f1。

【 0051】**[實施例 3-1]**

將實施例 1-6 中所得之組成物 A2 滴加於玻璃基板 (100mm 見方) 上，使用刮刀 (液厚 100 μ m) 形成塗膜。其次，藉由將所得塗膜在加熱至 80 $^{\circ}$ C 的加熱板上進行 10 分鐘的熱處理，進行乾燥與結晶化而得到由 PVDF 所構成之膜厚約 3 μ m 之可自行支撐的膜 a2。

【 0052】**[實施例 3-2~3-4、比較例 3-1]**

除分別使用實施例 1-7~1-9 中所得之組成物 B2、C2 及

D2，以及比較例 1-2 中所得之 F2 來替代組成物 A2 以外，係以與實施例 3-1 同樣的方法得到由 PVDF 所構成之膜厚約 3 μ m 之可自行支撐的膜 b2、c2、d2 及 f2。

【 0053 】

[實施例 4-1]

將實施例 1-6 中所得之組成物 A2 滴加於矽基板上，藉由旋轉塗佈法 (990rpm、20sec) 形成塗膜。其次，藉由將所得塗膜在加熱至 80℃ 的加熱板上進行 10 分鐘的熱處理，進行乾燥與結晶化而得到由 PVDF 所構成之膜厚 500nm 的膜 a3。

【 0054 】

[實施例 4-2~4-4、比較例 4-1]

除分別使用實施例 1-7~1-9 中所得之組成物 B2、C2 及 D2，以及比較例 1-2 中所得之 F2 來替代組成物 A2 以外，係以與實施例 4-1 同樣的方法得到由 PVDF 所構成之膜厚 500nm 的膜 b3、c3、d3 及 f3。

【 0055 】

[實施例 5-1]

將實施例 1-11 中所得之組成物 G 滴加 300 μ L 於培養皿 (ϕ 35mm) 上，並使溶液均勻地擴展。藉由將培養皿在加熱至 80℃ 的加熱板上進行 5 分鐘的熱處理，進行乾燥與結晶化而得到由 PVDF 所構成之膜厚約 10 μ m 之可自行支撐的膜 g。

【 0056 】

[實施例 5-2~5-6、比較例 5-1~5-4]

除分別使用實施例 1-12~1-16中所得之組成物 H、I、J、K及L，以及比較例 1-3~1-6中所得之組成物 M、N、O及P來替代組成物 G以外，係以與實施例 5-1同樣的方法得到由 PVDF所構成之膜厚約 10 μ m之可自行支撐的膜 h、i、j、k、l、m、n、o及 p。

【0057】

[實施例 6-1]

將實施例 1-6中所得之組成物 A2滴加 300 μ L於培養皿(ϕ 35mm)上，並使溶液均勻地擴展。藉由將培養皿在加熱至 60 $^{\circ}$ C 的加熱板上進行 5分鐘的熱處理，進行乾燥與結晶化而得到由 PVDF所構成之膜厚約 10 μ m之可自行支撐的膜 a4。

【0058】

[實施例 6-2~6-5、比較例 6-1~6-4]

除分別將熱處理的溫度變更為 70 $^{\circ}$ C、80 $^{\circ}$ C、90 $^{\circ}$ C、100 $^{\circ}$ C、110 $^{\circ}$ C、120 $^{\circ}$ C、130 $^{\circ}$ C及140 $^{\circ}$ C以外，係以與實施例 6-1同樣的方法得到由 PVDF所構成之膜厚約 10 μ m之可自行支撐的膜 a5~a12。

【0059】

[3]PVDF膜的評定

(1)PVDF的結晶度的評定

PVDF的結晶度係將膜切出成約 5mg，使用差示掃描熱量計 (PerkinElmer 公司製「DiamondDSC」)，在溫度範

圍：30~200℃、升溫速度：10℃/min、空氣環境下進行。
由測定結果之吸熱峰算出測定對象物的焓變化 ΔH ，利用下式求出結晶度。此處係利用純的PVDF結晶的熔解焓：
 $\Delta H^* = 104.7 \text{ J/g}$ 。

$$\text{結晶度} = \Delta H / \Delta H^* \times 100 [\%]$$

【0060】

(2)PVDF的 β 晶化率的評定

PVDF的 β 晶化率係針對藉由澆鑄法及刮刀法而得到的膜，使用傅立葉轉換紅外線光譜儀1(島津製作所(股)製「IRPrestige-21」)，在測定範圍：700-950 cm^{-1} 、掃描次數：16次、解析度：1 cm^{-1} 的條件下量測測定對象物之厚度方向的吸光度，並利用下式求出 β 晶化率($F(\beta)$)。於此，係使用：

A_α ：761 cm^{-1} 下的吸光度

A_β ：840 cm^{-1} 下的吸光度

K_α ：761 cm^{-1} 下的吸光係數($6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

K_β ：840 cm^{-1} 下的吸光係數($7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)。

【數1】

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{(K_\beta/K_\alpha)A_\alpha + A_\beta}$$

【0061】針對藉由旋轉塗佈法而得到的膜，未將膜由矽基板剝離，而使用傅立葉轉換紅外線光譜儀2(Thermo Fisher Scientific(股)製「Nicolet iS5」)，在測定範圍：700-4000 cm^{-1} 、掃描次數：32次、解析度：8 cm^{-1} 的條件下

量測測定對象物之厚度方向的吸光度。計算式係利用上式。

【0062】將結果示於表1~5。

【0063】

【表1】

	組成物	膜 (溶媒澆鑄)		界面活性劑		熱處理 (℃)	結晶度 (%)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μ m)	種類	含量 (質量份)			
實施例 2-1	A1	a1	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	80	50.3	86
實施例 2-2	C1	c1	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	5	80	54.7	85
實施例 2-3	D1	d1	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	3	80	49.0	76
實施例 2-4	E1	e1	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	1	80	44.8	59
比較例 2-1	F1	f1	10	-	0	80	45.0	39

【0064】由表1之結果確認，藉由添加十二基硫酸鈉，與未添加十二基硫酸鈉的情形相比可獲得具有較高之β晶化率的PVDF膜。

【0065】

【表2】

	組成物	膜 (刮刀)		界面活性劑		熱處理 (℃)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μ m)	種類	含量 (質量份)		
實施例 3-1	A2	a2	3	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	80	89
實施例 3-2	B2	b2	3	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	7	80	90
實施例 3-3	C2	c2	3	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	5	80	85
實施例 3-4	D2	d2	3	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	3	80	77
比較例 3-1	F2	f2	3	-	0	80	31

【0066】由表2之結果確認，藉由添加十二基硫酸鈉，與未添加十二基硫酸鈉的情形相比可獲得具有較高之β晶化率的PVDF膜。

【 0067 】

【表 3】

	組成物	膜 (旋轉塗佈)		界面活性劑		熱處理 (℃)	結晶度 (%)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (nm)	種類	含量 (質量份)			
實施例 4-1	A2	a3	500	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	80	38.9	100
實施例 4-2	B2	b3	500	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	7	80	38.7	100
實施例 4-3	C2	c3	500	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	5	80	34.0	82
實施例 4-4	D2	d3	500	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	3	80	37.5	64
比較例 4-1	F2	f3	500		0	80	31.4	23

【 0068 】 由表 3 之結果確認，藉由添加十二基硫酸鈉，與未添加十二基硫酸鈉的情形相比可獲得具有較高之β晶化率的PVDF膜。

【 0069 】

【表 4】

	組成物	膜 (溶媒澆鑄)		界面活性劑		熱處理 (℃)	結晶度 (%)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μ m)	種類	含量 (質量份)			
實施例 5-1	G	g	10	C ₁₄ H ₂₉ SO ₄ Na	10	80	52.5	80
實施例 5-2	H	h	10	C ₁₆ H ₃₃ SO ₄ Na	10	80	60.6	79
實施例 5-3	I	i	10	C ₁₈ H ₃₇ SO ₄ Na	10	80	58.7	80
實施例 5-4	J	j	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Li	10	80	46.3	85
實施例 5-5	K	k	10	C ₁₆ H ₂₁ SO ₃ Na	10	80	53.8	82
實施例 5-6	L	l	10	[C ₁₈ H ₃₃ N(CH ₃) ₃] Br	10	80	59.7	89
比較例 5-1	M	m	10	C ₁₁ H ₂₃ COONa	10	80	52.4	36
比較例 5-2	N	n	10	C ₁₁ H ₂₃ CON(CH ₃)CH ₂ COONa	10	80	51.2	32
比較例 5-3	O	o	10	C ₁₂ H ₂₅ PO ₄ Na ₂	10	80	51.4	32
比較例 5-4	P	p	10	C ₁₇ H ₃₇ NO ₃ S	10	80	48.7	34

【 0070 】 由表 4 之結果確認，藉由添加選自硫酸系界面活性劑、磺酸系界面活性劑及四級銨鹽型界面活性劑的界面活性劑，可獲得具有較高之β晶化率的PVDF膜。

【 0071 】

【表 5】

	組成物	膜 (溶媒澆鑄)		界面活性劑		熱處理 (℃)	結晶度 (%)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μ m)	種類	含量 (質量份)			
實施例 6-1	A2	a4	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	60	61.9	81
實施例 6-2	A2	a5	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	70	58.6	82
實施例 6-3	A2	a6	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	80	55.9	81
實施例 6-4	A2	a7	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	90	48.3	80
實施例 6-5	A2	a8	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	100	52.7	80
比較例 6-1	A2	a9	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	110	52.9	63
比較例 6-2	A2	a10	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	120	50.5	58
比較例 6-3	A2	a11	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	130	52.1	56
比較例 6-4	A2	a12	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	140	49.9	55

【 0072 】 由表 5 之結果確認，藉由將熱處理的溫度定為本發明所規定之範圍，可獲得具有較高之β晶化率的PVDF膜。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種聚偏二氟乙烯膜形成用組成物，其係包含：聚偏二氟乙烯、界面活性劑及溶媒，

前述界面活性劑係選自十二基硫酸鈉、十四基硫酸鈉、十六基硫酸鈉、十八基硫酸鈉、十二基硫酸鋰、1-癸磺酸鈉、十二基苯磺酸鈉及十六基三甲基溴化銨的至少一種，

前述溶媒係選自 N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、磷酸三乙酯、四氫呋喃、環戊基甲基醚、 γ -丁內酯、環戊酮、環己酮、3-甲基環己酮、異佛爾酮、薄荷酮、碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、三氯乙烷、氯二氟甲烷、丙酮、甲基乙基酮、甲基戊基酮、乙腈、N,N-二甲基乙醯胺、六甲基磷醯胺、四甲基脲、乙酸乙酯、乙酸、吡啶、乙酸丁酯、聚乙二醇甲醚丙烯酸酯、環丁砜、1,4-二噁烷之至少一種，其用量相對於聚偏二氟乙烯 100 質量份為 400~99,900 質量份。

【請求項 2】如請求項 1 之聚偏二氟乙烯膜形成用組成物，其中前述界面活性劑的摻混量，相對於聚偏二氟乙烯 100 質量份為 0.001~20 質量份。

【請求項 3】一種聚偏二氟乙烯膜，其係由如請求項 1 或 2 之聚偏二氟乙烯膜形成用組成物而得。

【請求項 4】如請求項 3 之聚偏二氟乙烯膜，其中前述聚偏二氟乙烯膜係包含 β 型結晶構造。

【請求項 5】如請求項 4 之聚偏二氟乙烯膜，其中前述

聚偏二氟乙烯的 β 型結晶率為70質量%以上。

【請求項6】一種聚偏二氟乙烯膜之製造方法，其係包含在使用如請求項1或2之聚偏二氟乙烯膜形成用組成物形成聚偏二氟乙烯膜時，以55~105℃進行熱處理。