http://pmse.scu.edu.cn

磺化条件对聚苯硫醚纤维的结构性能影响

龙亭宇[1], 郑笑阳[2], 郭万才[3], 张圣昌[1], 刘鹏清[1]

(1. 四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065; 2. 西南石油大学 新能源与材料学院, 四川 成都 610500;
3. 四川中科兴业高新材料有限公司, 四川 眉山 620000)

摘要:针对碱性电解水制氢用复合隔膜中聚苯硫醚(PPS)纤维与功能涂层之间黏结强度低的问题,文中采用磺化策略对 PPS 纤维进行表面改性,系统研究了磺化温度、时间及酸浓度对 PPS 纤维表面磺化率、亲水性能和力学性能的影响。结果表明,磺化过程中,酸的浓度是主导因素,高浓度的酸可提高反应效率,促进反应平衡正向移动;反应温度决定了分子运动的快慢,较高温有助于磺化反应的进行;反应时间的延长在一定程度上有利于磺化反应的进行,但时间过长会造成 PPS 主链的降解,显著削弱纤维的力学性能。磺化反应成功在纤维表面引入磺酸基,且提升了纤维表面粗糙度,有利于亲水性提升,动态水接触角相较未处理样品下降约 35%。同时,单丝保留了约 75% 的原始强度,满足后续基膜编织及涂覆加工的强度需求。此外,涂层与 PPS 基膜之间的层间剪切强度由 1.49 MPa 提高至 1.82 MPa。

关键词:聚苯硫醚纤维;碱性电解水制氢;复合隔膜;磺化反应;层间剪切强度
中图分类号:TQ342 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)04-0070-09

氢能具有清洁、能量密度高、可再生等特点,被认为是推动全球能源体系脱碳与可持续发展的关键路径,因而成为当前能源研究的热点方向[1]。电解水制氢作为目前最重要的氢气制备手段之一,备受世界各国关注。在电解水制氢众多技术中,碱性电解水(AWE)法因其发展最成熟、投资和运行成本最低、环保且高效,是目前最具前景的氢气制备技术之一[2,3]。

在 AWE 法制氢过程中,电解槽中隔绝阴极与阳极的隔膜至关重要,它的存在能保证制备的氢气安全、高效地输出。早期隔膜多采用石棉,但其毒性高、废弃物污染严重且耐碱性差,目前已被化学稳定性、耐热性和力学强度更优的第二代聚合物隔膜材料所取代,如聚苯并咪唑(PBI)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚苯硫醚(PPS)等[4~6]。其中,PPS 因其优异的耐腐蚀性、热稳定性,表现出极大优势。PPS 纤维膜通常由短切纤维加捻后织造成型。为了保证气密性,其厚度一般比较大(接近 1 mm),导致离子电阻高、亲水处理效率低、处理不均匀,且亲水性易随时间衰减[7]。针对这些问题,近年来研究者提出了结构更为规整、性能更优的第三代隔膜方案,即采用聚合物长纤维直接经纬编织成结构规整的多孔基膜,并在其表面涂覆亲水性功能层(如氧化锆/聚砜(ZrO_2/PSU)复合涂层等),制备出具有低厚度、高亲水性和低电阻的复合多孔隔膜[8]。有研究采用多孔不规则形貌的 ZrO_2,在 85% 质量分数下制备了具有优异亲水性(接触角 51.6°)的复合隔膜,且性能显著优于亲水化的第二代 PPS 隔膜[9]。此外,也有研究在 PSU 中添加粒径为 100 nm 的 TiO_2 纳米粒子,该复合隔膜同样表现出优异亲水性(接触角 39.6°)[10]。尽管上述研究对复合隔膜亲水性提升方面取得了显著进展,但普遍忽视了对 PPS 纤维本体亲水性的调控问题,这一点恰恰是实现涂层均匀分布与稳定附着的关键。PPS 本身是非极性聚合物,疏水性质显著,而

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0062
收稿日期: 2025-07-08
基金项目: 四川省科技成果转移转化示范项目(2024ZHCG0134); 四川中科兴业高新材料有限公司技术开发项目(23H1041)
通讯联系人: 刘鹏清, 主要从事高性能纤维及复合材料的研究, E-mail: liupq@scu.edu.cn

采用的功能层为极性亲水性材料,只有当 PPS 纤维表面具备良好的亲水性时,才能实现涂层的均匀分布与稳定附着。因此,对 PPS 纤维进行有效地亲水化处理,是获得高性能复合隔膜的关键[11],目前对这方面的报道还较少。本文基于磺化反应这种常用且有效的 PPS 表面亲水化处理方法,系统研究了磺化条件(包括酸浓度、磺化时间及磺化温度)对 PPS 纤维表面磺化率、亲水性能及力学性能的影响,并阐明了磺化过程最佳工艺条件,旨在为电解水制氢领域用新型复合隔膜的涂覆成型提供满足使用需求的亲水化 PPS 纤维及多孔基膜。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

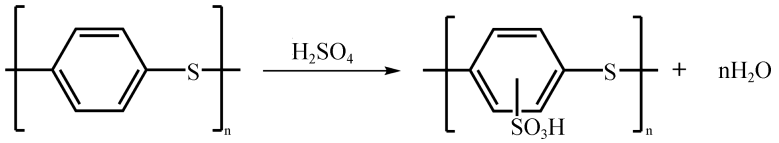
PPS 长纤维(线密度为 2.9 dtex)、PPS 单丝(线密度为 179 dtex):实验室经熔融纺丝自制,原料为 PPS Fortron®0309,Celanese Corporation;PPS 网格基膜:厚度为 130 μm,面密度为 72.8 g/m^2,单个网格单元大小为 0.24 mm^2,由实验室采用 PPS 单丝编织得到;聚砜:牌号 Paryls® F3050M,重均分子量($\overline{M}_w$)为(6.7~8.2)×10^4,熔融指数为 3~4 g/10 min,广东优巨先进新材料股份有限公司;硫酸(H_2SO_4,98%,分析纯)、无水乙醇(99.7%,分析纯):成都市科隆化学品有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP):≥99%,分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司;去离子水:实验室自制。

1.2　PPS 纤维的磺化处理

H_2SO_4 和 PPS 发生亲电取代反应,在分子链苯环上引入极性的磺酸基团。反应中,PPS 分子链中苯环上的氢原子被磺酸基取代而生成水。其反应方程式如 Scheme 1 所示。

为使磺化效果与力学性能达到最佳平衡,考虑从反应时间、酸浓度、反应温度 3 个变量进行实验,实验方案表如 Tab.1 所示。

将 PPS 纤维浸泡于无水乙醇中,以洗去纤维表面的油剂,随后取出并在真空烘箱内完全去除纤维表面的乙醇。在容量瓶中配置实验所需的不同浓度的 H_2SO_4 溶液,并装入锥形瓶中。根据实验方案,将锥形瓶置于相应温度的油浴锅内保温,确保瓶中 H_2SO_4 溶液温度达到实验温度。放入已前处理的 PPS 纤维,达到反应时间后将纤维取出,并立即用大量去离子水冲洗,直至冲洗后的去离子水呈中性。



Scheme 1　Equation for the sulfonation reaction of PPS in sulfuric acid

Tab. 1　Experimental plan for acid treatment of PPS

Sample number	Reaction time/min	*w*(Acid concentration)/%	Reaction temperature/℃
PPS-untreated			
PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-15 min	15	98	70
PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-30 min	30	98	70
PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-45 min	45	98	70
PPS-95% H_2SO_4-70 ℃-30 min	30	95	70
PPS-90% H_2SO_4-70 ℃-30 min	30	90	70
PPS-98% H_2SO_4-50 ℃-30 min	30	98	50
PPS-98% H_2SO_4-30 ℃-30 min	30	98	30

将处理好的纤维置于真空烘箱干燥，完全去除纤维表面的水分。得到的一系列 PPS 纤维样品，命名为 PPS-c H_2SO_4-T-t，其中 c 代表 H_2SO_4 的浓度，T 代表反应温度，t 代表反应时间。

1.3 PSU/PPS 复合隔膜的制备

将 PSU 颗粒溶于 NMP 中，配置质量分数为 20% 的 PSU 溶液。使用刮刀式涂布机（MS-ZN320A，厦门茂森自动化设备有限公司，刮刀型号 90 μm）将 PSU 溶液以 20 mm/min 的涂覆速度，分别涂覆于未磺化 PPS 网格基膜和磺化 PPS 网格基膜（磺化条件：98% 浓度 H_2SO_4 中 50 ℃处理 30 min）的正反表面。经过相分离后得到 2 种 PPS/PSU 复合隔膜，即 PPS/PSU-1（PPS 未磺化）与 PPS/PSU-2（PPS 磺化处理）。

1.4 测试与表征

1.4.1 纤维表面组成表征：为了确定纤维样品表面的磺化情况，将各组样品使用 X 射线光电子能谱仪（XPS，Thermo Scientific K-Alpha 型，美国 Thermo Fisher 公司）表征。光斑大小为 400 μm，工作电压为 12 kV，灯丝电流为 6 mA。通过对 S 元素相应的 XPS 特征峰的峰面积进行积分，对样品中不同类型 S 原子数量进行定量计算，进一步利用式（1）计算得到 PPS 纤维的磺化率（DS）

$$DS = \frac{x_2}{x_1} \tag{1}$$

式中：x_1——PPS 主链中 S 元素原子相对数量占比；

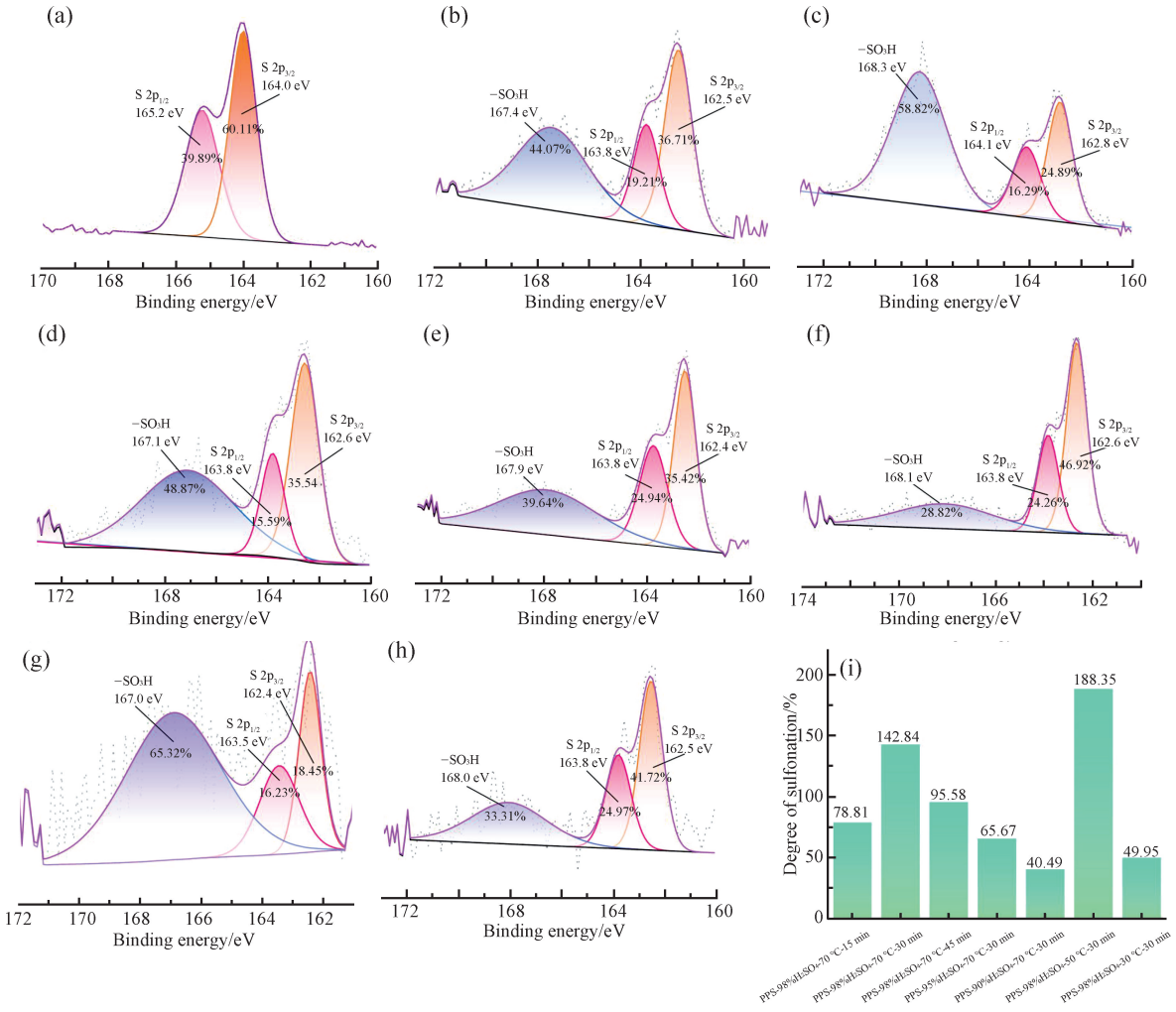


Fig. 1 XPS S 2p spectra of PPS fiber samples: (a) PPS-untreated; (b) PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-15 min; (c) PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-30 min; (d) PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-45 min; (e) PPS-95% H_2SO_4-70 ℃-30 min; (f) PPS-90% H_2SO_4-70 ℃-30 min; (g) PPS-98% H_2SO_4-50 ℃-30 min; (h) PPS-98% H_2SO_4-30 ℃-30 min. (i) Degree of sulfonation calculated from XPS results

x_2——PPS 上的磺酸基中已引入的 S 元素原子相对数量占比。

1.4.2 纤维表面微观形貌表征:对以上得到的各组样品表面进行喷金处理,利用扫描电子显微镜(SEM,Inspect F50 型,美国 Thermo Fisher 公司)对纤维微观形貌进行观察,以确定酸处理对纤维表面形貌的影响。加速电压为 20 kV。使用上述 SEM 搭载的 X 射线能谱仪(EDS)对样品表面的元素组成进行分析,表征样品表面不同元素的分布情况。

1.4.3 纤维亲水性能分析:使用接触角/表面张力测量仪(DCAT21 型,德国 Dataphysics 公司)对样品进行水接触角测试,以表征处理前后纤维的亲水性变化。根据标准 HY/T 266—2018,记录纤维和水滴接触 2 s 时的稳定图像作为接触角的测算依据。

1.4.4 纤维力学性能分析:采用纤维强伸度仪(XQ-1A 型,上海新纤仪器有限公司),依据国标 GB/T 14344—2008 对 PPS 纤维进行力学性能测试;纤维线密度测试参照国标 GB/T 14335—2008。

1.4.5 涂层与 PPS 纤维基膜层间剪切强度分析:采用万能试验机(ETM104C 型,深圳万测试验设备有限公司)对 PSU 涂层与 PPS 网格基膜之间的层间剪切强度进行测试。测试方法参考文献关于聚合物复合材料界面剪切性能的研究方法[12]。测试过程中,夹持间距为 10 cm,拉伸速度为 10 mm/min,记录最大载荷,并结合加强片粘接面积,计算界面剪切强度。

2　结果与讨论

2.1　纤维表面组成分析

各组 PPS 纤维样品 S 元素的 XPS 图谱如 Fig.1(a~h)所示。未经处理的 PPS 样品在结合能为 165.2 eV 与 164.0 eV 处出现 2 个特征峰,这与 PPS 分子链中的 S 元素自旋轨道分裂有关[13]。所有经过 H_2SO_4 处理的样品均在结合能为 168 eV 左右出现了新的特征峰,与磺酸基中处于+6 氧化态的 S 元素的 S 2p 轨道对应[14]。证明 H_2SO_4 处理 PPS 纤维可以令其发生磺化反应,进而达到表面亲水的目的。PPS 表面磺化率结果如 Fig.1(i)所示。PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-30 min 与 PPS-98% H_2SO_4-50 ℃-30 min 的磺化率大于 100%,说明在测试区域内表面引入的磺酸基团含量非常高。二者均是在 98% 的 H_2SO_4 中反应 30 min 得到。此外,如果磺化反应中体系 H_2SO_4 浓度过低(PPS-90% H_2SO_4-70 ℃-30 min),其作为磺化剂的质子化能力会发生显著下降,无法有效活化 PPS 主链苯环上的反应位点。另一方面,高浓度的 H_2SO_4 能通过吸收反应生成的水,降低体系中水的浓度,有利于反应向生成磺化产物方向进行。若反应体系温度过低(PPS-98% H_2SO_4-30 ℃-30 min),反应物分子热运动减弱,难以克服磺化反应的活化能壁垒,使反应效率降低,相同时间时磺化率降低。

2.2　磺化反应对 PPS 纤维表面形貌的影响

Fig.2 是未经处理的以及在不同酸浓度、反应时间、反应温度条件下处理的 PPS 单丝的 SEM 图像。如 Fig.2(a)所示,未经处理的 PPS 纤维样品表面光滑,无明显缺陷存在,与经过酸处理的 PPS 纤维样品表面形貌有明显差异。如 Fig.2(b~d)所示,随着酸处理时间延长,其表面粗糙度逐渐变大。其中,PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-45 min 样品,由于酸处理时间最长,其表面出现明显的沟壑结构,表皮层局部发生剥离或开裂,部分内部纤维组织暴露。这种形貌变化表明,长时间的酸处理对 PPS 具有较强的侵蚀作用,会导致其力学性能下降。如 Fig.2(c, e, f)所示,随着酸浓度下降,PPS 样品表面的粗糙度逐渐降低,且样品均无明显腐蚀破坏的痕迹。对于 Fig.2(c, g, h),随着酸处理温度逐步降低,样品表面粗糙度逐渐降低,表明更高的酸处理温度更容易提高纤维表面的粗糙度。综上所述,经过酸处理的 PPS 样品表面粗糙度均有提升,而表面粗糙度的增加与亲水基团的存在可协同增强纤维与其他树脂间的粘接强度及纤维表面的亲水性能[15]。

EDS Mapping 半定量分析得到的 O 和 S 元素的质量分数如 Tab.2 所示。由于 PPS 分子链中不存在 O 元素,而磺酸基中的氧硫质量比理论值为 1.5,因此,可通过氧硫质量比相对变化来判断纤维表面的磺化情况。可见,对于 PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-15 min 与 PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-30 min,其氧硫质量比随酸处理时间延长而逐渐升高,表明长时间酸处理强化了 H_2SO_4 对样品的磺化作用,这与 XPS 的结果一致。但对于 PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-45 min 样品,其氧硫质量比显著高于其他样品,但由 XPS 计算的磺化

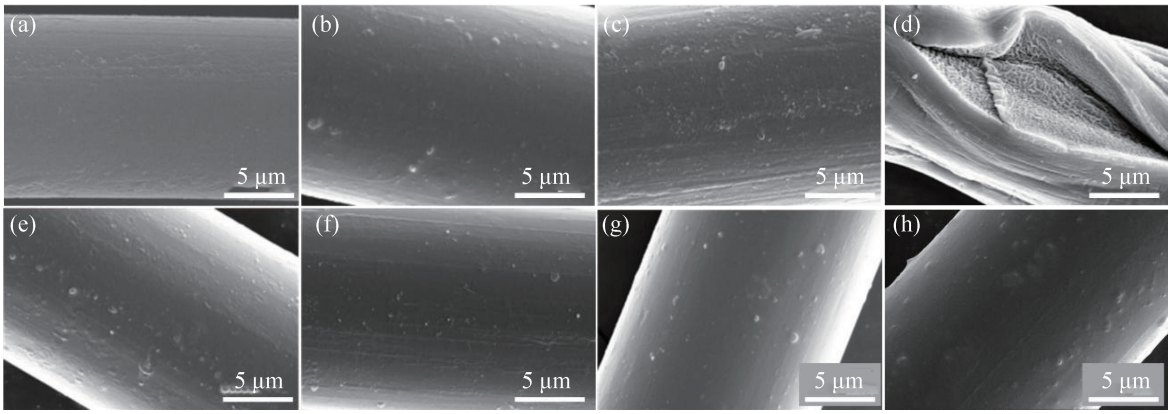


Fig. 2 SEM micrographs of various PPS monofilament surfaces: (a) PPS-untreated; (b) PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-15 min; (c) PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-30 min; (d) PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-45 min; (e) PPS-95% H_2SO_4-70 ℃-30 min; (f) PPS-90% H_2SO_4-70 ℃-30 min; (g) PPS-98% H_2SO_4-50 ℃-30 min; (h) PPS-98% H_2SO_4-30 ℃-30 min

率并不是最高,说明样品表面可能还存在高浓度 H_2SO_4 的氧化产物;样品的氧硫质量比随着酸浓度的降低呈逐步减小的趋势,说明高浓度的酸对磺化反应有促进作用;样品的氧硫质量比随温度的升高呈现先上升再下降的趋势,说明酸处理温度会显著影响 H_2SO_4 对 PPS 的作用,即在较低温度时,温度升高能促进反应进行,当温度过高,反而会导致磺酸基含量下降。总体而言,SEM 与 EDS Mapping 结果表明,通过不同程度的处理,可以在 PPS 纤维表面实现表面磺化功能化改性,同时对 PPS 表面微观结构产生影响。

2.3 纤维亲水性能分析

PPS 纤维的水接触角测试结果如 Fig.3(a)所示。未处理的 PPS 纤维的接触角为 137.4°,表现出典型的疏水性。经 H_2SO_4 磺化处理后,各组样品的接触角均有不同程度的下降,说明纤维表面的亲水性得到了有效改善。其中,PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-30 min 与 PPS-98% H_2SO_4-50 ℃-30 min 的接触角显著低于其余样品,相比于未处理样品,水接触角分别下降了 35.1%与 35.6%,说明这 2 组样品的表面引入了较多的亲水性磺酸基团,磺化程度较高。总体来看,样品接触角的变化趋势与计算所得的 *DS* 呈较好的对应关系,进一步验证了磺化反应调控 PPS 纤维表面亲水性能的有效性。

2.4 纤维力学性能分析

各组 PPS 纤维样品的单丝力学性能表征结果如 Fig.3(b~d)所示。Fig.3(b)所示的应力-应变曲线揭示了磺化处理对纤维韧性的不利影响,处理后样品的最大应力和断裂应变均明显低于原始样品。由 Fig.3(c, d)可知,经 H_2SO_4 磺化处理的 PPS 纤维的

Tab. 2 Semi-quantitative elemental composition from EDS mapping analysis

Sample number	*w*(Oxygen)/%	*w*(Sulfer)/%	Mass ratio of oxygen to sulfur (O/S)
PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-15 min	3.33	26.02	0.128
PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-30 min	4.36	26.37	0.165
PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-45 min	11.39	22.45	0.507
PPS-95% H_2SO_4-70 ℃-30 min	2.56	25.67	0.100
PPS-90% H_2SO_4-70 ℃-30 min	2.11	26.58	0.079
PPS-98% H_2SO_4-50 ℃-30 min	4.19	22.81	0.184
PPS-98% H_2SO_4-30 ℃-30 min	3.87	24.98	0.155

力学性能均存在不同程度的下降。与未处理样品相比,磺化处理后的纤维拉伸强度由 4.28 cN/dtex 降低至 2.94~3.41 cN/dtex,断裂伸长率由 37.78% 下降至 26.98~33.11%。可能的原因在于 H_2SO_4 处理纤维过程中,其发生磺化反应的同时会发生一定程度的链断裂反应[16,17]。此外,纤维内部的结晶区可能被酸破坏,导致分子链排列的有序性下降。这种变化削弱了纤维的承载能力和变形能力,从而使得拉伸强度和断裂伸长率均下降[18]。具体而言,PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-15 min 与 PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-30 min 样品仅处理时间不同,二者在强度与断裂伸长率方面差异较小,表明 30 min 内处理对力学性能影响有限,但如果时间进一步增加,则纤维强度会迅速下降。进一步比较 PPS-98%,95% 和 90% H_2SO_4 在 70 ℃,30 min 条件下的处理结果可见,在酸浓度相对低时(90%~95%),样品强度下降不明显,但随酸浓度进一步提高,强度进一步下降,说明高浓度的酸对纤维的腐蚀更加强烈。对 PPS-98% H_2SO_4 分别在 30 ℃,50 ℃和 70 ℃处理 30 min 样品的分析显示,随反应温度升高,纤维强度呈下降趋势。

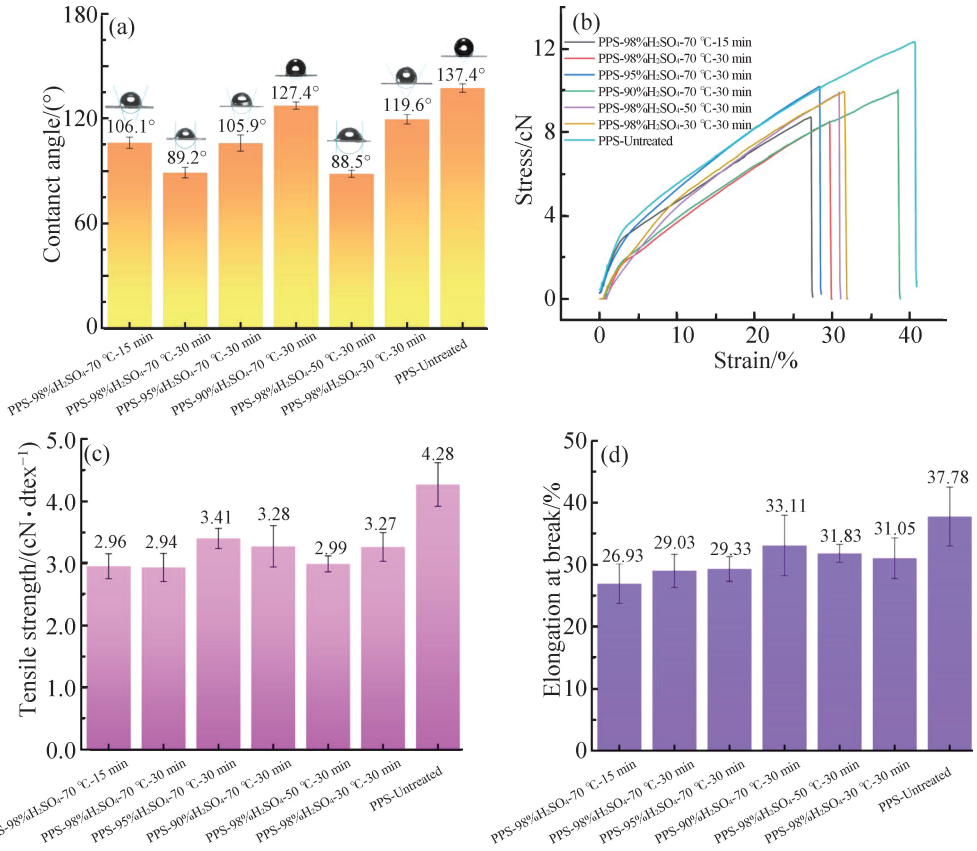


Fig. 3　(a) Water contact angle, (b) tensile stress-strain curves, (c) tensile strength, and (d) elongation at break of PPS fiber samples

综合以上结果,H_2SO_4 浓度是影响磺化反应效率的主导因素。高酸浓度不仅有助于活化芳环反应位点,还可吸收反应生成的水,促进反应平衡向磺化产物方向移动。本文中经 98% H_2SO_4 处理的样品均表现出较高的磺化程度和亲水性,验证了高酸浓度对磺化反应的推动作用。反应温度主要调控反应速率,适当升温可加快反应进程,但温度过高则可能导致已接枝的磺酸基脱落,降低最终磺化率,如 PPS-98% H_2SO_4-70 ℃-30 min 样品的磺化率反而低于在 50 ℃处理的样品。反应时间作为辅助调节因素,对磺化程度的提升同样有一定作用。短时间内即可完成有效反应,而延长反应时间未必带来磺酸基含量的进一步增加,反而导致材料力学性能的劣化。此外,磺化程度对纤维亲水性具有显著影响,水接触角的变化趋势与 XPS 分析得出的磺酸基含量基本一致,表明磺化处理是改善 PPS 纤维表面亲水性能的

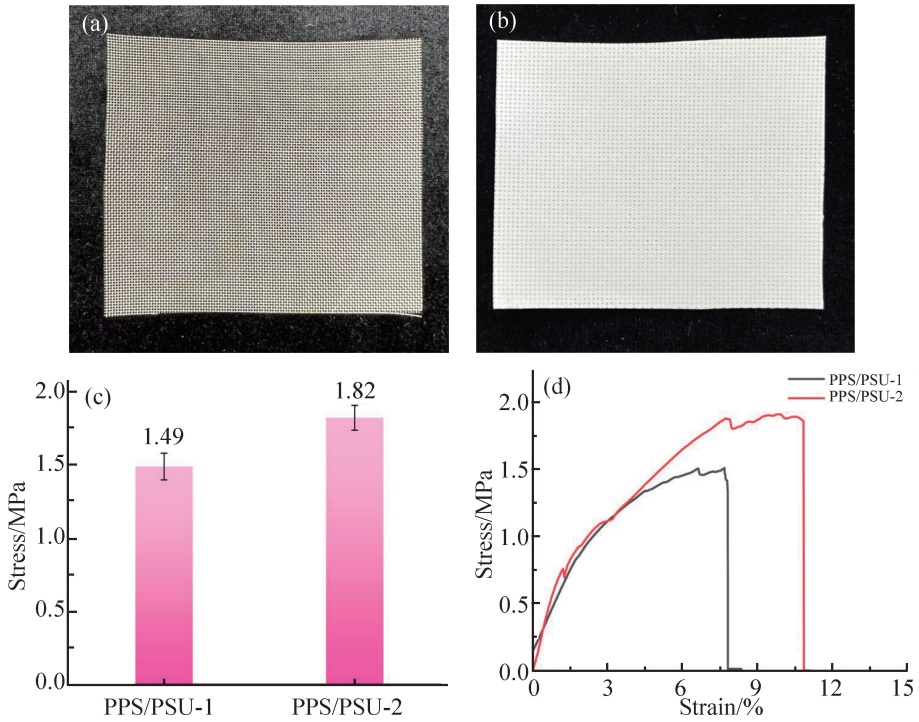


Fig. 4 Photographs and interlaminar shear strength of the PSU/PPS composite membrane: (a) photograph of the PPS fiber mesh after sulfonation; (b) photograph of the PSU/PPS composite membrane with sulfonated PPS; (c) comparison of interfacial shear strength of PSU/PPS-1 and PSU/PPS-2; (d) interfacial shear stress-strain curves of PSU/PPS-1 and PSU/PPS-2

有效手段。

2.5 涂层与 PPS 纤维基膜层间剪切强度分析

Fig.4(a)为磺化处理后的 PPS 网格基膜,其外观保持完整,表明本文所优化磺化条件并未破坏其原有结构形貌;涂覆 PSU 涂层后,复合隔膜外观形貌如 Fig.4(b)所示,涂层呈现均匀覆盖。PSU 涂层与磺化前后 PPS 网格基膜之间的层间剪切强度及相关应力-应变曲线如 Fig.4(c)和 Fig.4(d)所示,经过磺化处理的 PPS 网格布与 PSU 涂层界面更加牢固,涂层在受到剪切应力时,其剪切强度与剪切断裂应变均大于未磺化处理的样品,剪切强度由 1.49 MPa 提升至 1.82 MPa,剪切断裂应变由 7.65% 提升至 9.91%。证明对 PPS 纤维本身的磺化确实可以增强其与功能性涂层的结合稳定性。

3 结论

本文围绕 PPS 纤维的磺化改性,通过调控 H_2SO_4 浓度、反应温度和时间 3 项关键因素,系统探讨了其对纤维表面磺化率、亲水性能及力学性能的影响。结果表明,H_2SO_4 处理可有效在 PPS 分子链苯环上引入磺酸基团,并显著提高材料的亲水性能。表征确认了磺酸基的成功引入,水接触角下降幅度最高可达 35.3%。不同处理条件下,磺化程度及表面形貌存在显著差异,进而影响纤维的亲水效果。力学性能测试表明,在本文中,酸处理虽不可避免地会造成一定的强度下降,但通过优化条件可实现较好的性能平衡。综合比较实验数据,98% H_2SO_4,50 ℃和 30 min 的处理条件在保证较高磺化率和亲水改性的同时,最大程度保留了纤维的力学强度,表现出最佳综合性能。为 PPS 纤维的表面功能化改性提供了明确的参数指导,有望为高性能电解水复合隔膜的开发奠定基础。

参考文献:

[1] Shih A J, Monteiro M C O, Dattila F, *et al*. Water electrolysis[J]. Nature Reviews Methods Primers, 2022, 2: 1-19.

[2] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36: 307-326.

[3] Sebbahi S, Assila A, Alaoui B A, *et al*. A comprehensive review of recent advances in alkaline water electrolysis for hydrogen

production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 82: 583-599.

[4] He Z, Ren H, Li J, *et al*. Optimization of structure and properties of polyphenylene sulfide porous membrane by controlling the process of thermally induced phase separation[J]. Polymer International, 2020, 69: 813-821.

[5] 俞江南, 王雨依, 付俊杰, 等. 电解水制氢技术及隔膜材料研究进展[J]. 当代化工研究, 2023(20): 5-7.
Yu J N, Wang Y N, Fu J J, *et al*. Research progress on water electrolysis hydrogen production technology and separator materials[J]. Contemporary Chemical Industry Research, 2023 (20): 5-7.

[6] Henkensmeier D, Cho W C, Jannasch P, *et al*. Separators and membranes for advanced alkaline water electrolysis[J]. Chemical Reviews, 2024, 124: 6393-6443.

[7] Zhu Q, Zhang T, Zhu X, *et al*. Rigid-flexible coupling poly (phenylene sulfide) fiber membrane: a highly stable chemical and thermal material for energy and environmental applications[J]. Energy Materials, 2024, 4: 400016.

[8] Li W, Sun Z, Ye X, *et al*. Ultra-thin PPS mesh-based PSF-ZrO_2 composite diaphragm for efficient electrolysis of water for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 81: 918-926.

[9] Guo M, Song W, Tang Y, *et al*. Effect of porous irregular ZrO_2 nanoparticles on the performance of alkaline water electrolysis composite separator membranes under complex conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 713: 123332.

[10] Ali M F, Cho H S, Bernäcker C I, *et al*. A study on the effect of TiO_2 nanoparticle size on the performance of composite separators in alkaline water electrolysis[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 678: 121671.

[11] Wang Y, Huo X, Peng M, *et al*. Superhydrophilic polyphenylene sulfide membrane with enhanced ion transfer for alkaline water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 65: 872-880.

[12] Do H G, Lee P C, Cho B G. Improvement of bonding strength between polyphenylene sulfide/glass fiber composites and epoxy via atmospheric-pressure plasma surface treatment[J]. Polymers, 2025, 17: 1344.

[13] Prasad S, Genene Z N, Marchiori C F, *et al*. Effect of molecular structure on the photochemical stability of acceptor and donor polymers used in organic solar cells[J]. Materials Advances, 2024, 5: 7708-7720.

[14] Cui J, Qiu Y, Zhang H, *et al*. Sulfur-and nitrogen-doped rice husk-derived C/SiO_x composites as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Solid State Ionics, 2021, 361: 115548.

[15] 徐寅翰. 聚乙烯表面亲水 &疏水改性及性能研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2023.
Xu Y H. Surface hydrophilic & hydrophobic modification and performance study of polyethylene[D]. Guiyang: Guizhou University, 2023.

[16] Wang X H, Qin Y F, Wan J X, *et al*. Research on the acid fastness of polyphenylene sulfide fiber[J]. Advanced Materials Research, 2011, 332-334: 281-285.

[17] Hu Y, Yan L, Yue B. Sulfonation mechanism of polysulfone in concentrated sulfuric acid for proton exchange membrane fuel cell applications[J]. ACS Omega, 2020, 5: 13219-13223.

[18] 陈乐, 龙柱, 王士华, 等. 酸处理对干法纺甲纶聚酰亚胺纤维增强体性能的影响[J]. 材料研究学报, 2017, 31(2): 96-101.
Chen L, Long Z, Wang S H, *et al*. Effect of acid treatment on the performance of dry-spun meta-aramid polyamide-imide fiber reinforcements[J]. Journal of Materials Research, 2017, 31(2): 96-101.

Effect of Sulfonation Conditions on the Structure and Properties of Polyphenylene Sulfide Fibers

Tingyu Long[1], Xiaoyang Zheng[2], Wancai Guo[3], Shengchang Zhang[1], Pengqing Liu[1]

(*1. College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*
2. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
3. Sichuan Develop China Tech New Materials Co. Ltd., Meishan 620000, China)

ABSTRACT: To address the weak interfacial adhesion between polyphenylene sulfide (PPS) fibers and functional coatings in composite membranes for alkaline water electrolysis, this study employed a sulfonation strategy to modify the surface of PPS fibers. The effects of sulfonation temperature, duration, and acid concentration on the sulfonation degree, hydrophilicity, and mechanical properties of PPS fibers were systematically investigated. The results show that acid concentration is the dominant factor in the sulfonation process; higher concentration of acid can enhance the reaction efficiency and drive the reaction equilibrium forward. Reaction temperature influences the molecular mobility, and elevated temperatures facilitate the process of sulfonation reactions. While prolonged reaction time can promote sulfonation reaction to some extent, excessive duration leads to the degradation of the PPS backbone, significantly reducing mechanical strength of fibers. Sulfonic acid groups were successfully grafted onto the fiber surface, increasing the surface roughness and enhancing the hydrophilicity, with the dynamic water contact angle reduced by approximately 35% compared to untreated fibers. Meanwhile, the treated single fibers retain about 75% of their original tensile strength, satisfying the mechanical requirements for subsequent membrane weaving and coating. In addition, the interfacial shear strength between the coating and PPS substrate is improved from 1.49 MPa to 1.82 MPa.

Keywords: polyphenylene sulfide fibers; alkaline water electrolysis; composite membrane; sulfonation reaction; interfacial shear strength