

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.031

临氢环境下聚乙烯氢渗透行为研究进展

李鑫, 兰雪影, 王鹏涛, 李红星, 郑童申, 徐猛, 孙晨, 鲁仰辉

(国家电投集团科学技术研究院有限公司, 北京 102209)

摘要: 重点介绍了聚乙烯(PE)材料在氢能储运中的氢渗透行为研究现状, 简述了其氢渗透机理与行为特征, 回顾了临氢环境下研究氢渗透性的实验方法(如压差法、热脱附分析法)与模拟方法(如分子动力学、多尺度建模)的进展情况, 分析了材料微观结构、温度、压力等关键因素的影响。指出当前研究存在多因素耦合作用机理不明确、实验与模拟方法存在局限性等问题, 提出了应加强微观原位表征技术开发, 并发展从微观到宏观多尺度耦合建模方法, 以深化对PE氢渗透行为的理解与调控。

关键词: 聚乙烯; 自由体积; 氢渗透机理; 扩散行为; 测试方法; 影响因素

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0243-07

Research advances in hydrogen permeation behavior of polyethylene under hydrogen environment

LI Xin, LAN Xueying, WANG Pengtao, LI Hongxing, ZHENG Tongshen, XU Meng, SUN Chen, LU Yanghui

(State Power Investment Corporation Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract : The current research status of hydrogen permeation behavior in polyethylene (PE) materials for hydrogen storage and transportation was highlighted. The permeation mechanisms and behavioral characteristics of hydrogen in PE were outlined, and the research advances for the experimental techniques (such as the high-pressure hydrogen permeation method and thermal desorption analysis) and simulation approaches (including molecular dynamics and multiscale modeling) applied under hydrogen environments were surveyed. The influences of key factors, such as material microstructure, temperature, and pressure, were analyzed. The existing challenges, including unclear mechanisms of multifactor coupling and limitations in experimental and simulation methods, were identified. It is suggested that future work should prioritize the development of in situ microscopic characterization techniques and advance multiscale coupled modeling methodologies from micro to macro levels to enhance the understanding and regulation of hydrogen permeation in PE.

Keywords : polyethylene ; free volume ; hydrogen permeation mechanism ; diffusion behavior ; test method ; influencing factors

在当今全球能源转型与我国“双碳”目标的大背景下, 氢能作为绿色能源与传统化石燃料相比具备显著低碳优势。在氢能“制储输用”全产业链中, 储运环节至关重要。管道输送是规模化输氢最为安全、经济的方式之一^[1-2]。目前普遍采用金属管道输氢, 但特定条件下氢会以原子形式在金属内扩散, 在晶界、缺陷处富集, 导致出现各种氢损伤形式^[3-4]。为避免此类问题发生, 聚合物材料在非金属管道输送和高压气瓶储存领域的应用也备受关注。其中聚乙烯(PE)凭借质量轻、韧性高、抗腐蚀、渗透性低、经济性高、安装便捷等诸多优点, 已得到广泛应用。PE是由乙烯单体($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)聚合

而成的半结晶高分子聚合物。一般多选用高密度聚乙烯(PE-HD)作为输氢管道或储氢瓶内衬材料。

目前, 利用PE等聚合物作为内衬的管道输氢技术研究尚处于起步阶段。国外已开展了PE在氢环境下的阻隔性能、力学性能等研究, 荷兰Kiwa公司将PE100管道置于0.2 MPa氢环境中, 发现氢对管材和焊缝无明显影响, PipeLife公司在格罗宁根海港使用一种内衬层为PE-HD的复合管道输配氢的压力可达4.2 MPa^[5]。由于高分子聚合物存在自由体积, 氢压服役条件下必然会发生氢气的溶解、扩散等长期行为。这不仅会造成能量和经济损失, 还会增加有限空间的燃

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB4005500)

通信作者: 鲁仰辉, 博士, 正高级工程师, 研究方向为氢能科学

收稿日期: 2025-09-03

引用格式: 李鑫, 兰雪影, 王鹏涛, 等. 临氢环境下聚乙烯氢渗透行为研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10): 243-249.

LI Xin, LAN Xueying, WANG Pengtao, et al. Research advances in hydrogen permeation behavior of polyethylene under hydrogen environment[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 243-249.

爆风险。所以深入研究PE在临氢环境中氢渗透机理和影响因素,对于改善PE氢阻隔性能具有重要意义^[6-9]。

笔者从机理、方法、因素、展望4个维度系统梳理PE氢渗透研究进展。首先阐述以自由体积为核心的“溶解-扩散”机理;然后重点评析了当前实验方法和模拟计算方法的利弊;随后分析了内外部关键因素对PE氢渗透性的影响;最后指出当前研究的局限性与未来发展方向。

1 聚合物氢渗透机理

自由体积理论认为PE等聚合物的比体积 V 是由范德华体积 V_0 和自由体积 V_f 两部分组成,见式(1)。

$$V = V_f + V_0 \quad (1)$$

从微观物理学角度讲, V_f 是由分子链的微布朗热振动,加之无规则堆砌缺陷以及空隙而形成,这就为气体提供了溶解和扩散空间^[10-11]。

聚合物氢渗透机理由Crank等在1968年提出^[12],遵循经典的“溶解-扩散”机制。其外部驱动力为浓度梯度或压力差。氢渗透过程是热力学与动力学特征的结合^[13-14]。通常用氢渗透系数表征,见式(2)。

$$P = S \times D \quad (2)$$

式中: P 为渗透系数; S 为溶解度系数; D 为扩散系数。

氢渗透过程具体包括表面吸附、基体内溶解、扩散和对表面脱附4个步骤^[15]。吸附是依靠范德华力起主导的物理过程。被表面活性位点吸附的氢分子会进一步溶解到基体内部,分子链之间的空隙和空穴为氢气的溶解提供了空间,研究发现氢气在PE中的溶解度极低,符合Henry定律^[16-17],见式(3)。

$$C = SP_H \quad (3)$$

式中: C 为聚合物单位体积气体溶解量; P_H 为外界压力。

基体内溶解的氢气在浓度或压力差驱动下开始扩散,与高分子链之间不断发生碰撞和跃迁,从高浓度或高压侧渗透到低浓度或低压侧。该过程符合Fick第一定律^[18-19],见式(4)

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

式中: J 为单位时间和面积的气体扩散通量; $\frac{\partial c}{\partial x}$ 为气体浓度梯度。

气体扩散率是由 V_f 和气体体积差异之间的关系决定的。自由体积分数(F_{FV})定义为 V_f 与 V 之比,见式(5)。

$$F_{FV} = \frac{V_f}{V} = \frac{(V - V_0)}{V} \quad (5)$$

F_{FV} 与扩散分子的体积决定了扩散系数 D ,见式(6)。

$$D = A_d RT \exp\left(-\frac{B_d}{F_{FV}}\right) \quad (6)$$

式中: R 为气体常数; T 为温度; A_d 和 B_d 为与渗透分子形状和大小有关的常数。

式(6)解释了扩散系数与自由体积分数之间的关系,扩散系数是控制材料渗透过程的关键参数。后续有学者利用基团贡献法对该模型进行了修正^[20]。

当氢气渗透到PE材料的另一侧时,部分氢气会从PE对侧表面进入低分压或低浓度的气氛环境中,该过程为脱附,与吸附为互逆过程。有学者对PE-HD在20℃下氢扩散行为进行瞬态分析,发现氢气稳态渗透大约在20h后达到^[21]。氢气透过PE材料的“稳态”渗透属于纯物理过程。近几年研究表明,氢气分子优先分布于链缠结点、端基缺陷及晶界区域,其扩散行为受局部自由体积分布与链段运动能力的共同调控。尽管该机理已较为成熟,但高压与非平衡状态下的渗透行为仍有待深入研究。

2 研究方法

目前,聚合物氢渗透行为研究已经构建了从宏观性能表征到分子动力学机制的完整体系,主要分为两类:一是实验方法,包括压差法、重量法、磁悬浮平衡法、气相色谱法等;二是数值模拟计算方法,包括有限元分析(FEA)、蒙特卡罗模拟(MC)、分子动力学(MD)和多尺度建模等方法^[22-24]。

2.1 实验方法

2.1.1 压差法

压差法(DPM)是评估气体在聚合物中渗透特性常用的方法,最早由Barrie等提出^[25-26]。基于ASTM D1434标准,用固定规格试片把测试腔分隔为高低压腔,密封界面,然后将高压腔充入指定压力氢气,与真空或低压腔之间形成压力梯度,促使氢气由高压腔通过试片渗透到低压腔,形成压力微变化直至达到稳态。通过监测压力,利用渗透面积、测试压力和测试温度归一化的数值表示为气体渗透量。将气体渗透量随渗透距离归一化,转化为气体渗透系数,并表示为式(7)。

$$P = P_g \times L \quad (7)$$

式中: P_g 为气体渗透量; L 为试片厚度。

Fujiwara等^[27]通过改进传统压差法开发了高压(90 MPa)氢渗透测试(HPHP)装置。该方法已通过ISO 15105-1 (JIS-K7126)标准化认证^[28-29]。在测试过程中保持高压恒定,可得到随时间变化的曲线和达到稳态后单位时间内氢渗透量,根据式(8)确定渗透系数。

$$P = \frac{273.15 \times V_H \times L}{A_p \times \Delta p \times T \times 0.0227} \quad (8)$$

式中: V_H 为稳态时渗透到低压侧的氢气体积; A_p 为渗透面积; Δp 为压差。

压差法的优点是,即使瞬时施加目标高压气体,也不会发生泄漏或密封结构变形,并且可以通过时滞测量法获得扩散系数。根据延迟时间,利用式(9)确定扩散系数 D 。

$$D = \frac{L^2}{6\theta_{\text{time}}} \quad (9)$$

式中: θ_{time} 为延迟时间。

延迟时间是通过将氢气达到稳态时整体传输曲线的线性部分外推到时间轴来确定的。由于测量时间较长,压力、温度、载气流量是否稳定对于试验结果的准确与否至关重要。近年来质谱仪和色谱仪等先进测量设备的引入可降低

环境因素影响。

压差法(尤其是 HPHP 法)具有标准化程度高、可同时获取渗透与扩散系数的优点,适用于高压环境。但其测试周期长,对设备密封性和环境稳定性要求高,且难以反映非平衡态下的渗透行为。目前国内 GB/T 42610-2023 针对 PE 材料的氢渗透测试,专门规定了高压氢气瓶塑料内胆的氢渗透试验方法和指标。

2.1.2 热脱附分析方法

热脱附分析(TDA)可测量非平衡状态下的氢渗透量和扩散系数。具体测量方法是将样品恒温恒压暴露于氢气高压容器中,固定时长,减压后,将样品从氢气暴露室中取出,并立即将样品置于加温炉恒定速率加热;在氩气环境中采用质谱仪或气相色谱法测定氢气释放量,通过拟合数据估计氢气的扩散特性^[30-31]。

脱附峰面积越大,说明氢脱附量越多,氢溶解度越大。虽然该法测定样品气体渗透量和扩散系数便捷,但对减压后放置试样环境的影响存在争议,比如高压对试样的破坏裂纹等,并且尚不能判断出外推值是否为真实值。

虽然 HPHP 法和 TDA 法所测得的氢渗透率表现出相同的趋势,但也存在差异。HPHP 法被认为是在压力作用下自由体积收缩的样品中氢气的渗透量。测得的扩散系数反映自由体积压缩后的稳态扩散行为。而 TDA 法不存在压力作用,聚合物自由体积在常压下恢复原状,外部压力得到消除。由于自由体积与扩散系数呈正相关关系,因此 TDA 法比 HPHP 法显示出更大的测试值。测试压力越高,两种方法结果差异就越大。而在低压条件下,两者测得的数据差异相对较小。TDA 法适用于非平衡态氢扩散研究,操作简便,但受减压过程影响较大,可能存在外推误差。将 TDA 法与 HPHP 法结合使用可更全面反映不同压力条件下的渗透行为。

2.2 模拟计算方法

鉴于高压氢实验过程中存在的长平衡时间和氢泄漏风险问题,模拟计算方法已成为获取氢分子和 PE 微观结构面之间相互作用信息的有力工具^[32]。近几年,多尺度建模和机器学习辅助模拟逐渐兴起,有望解决纯 MD 模拟在高压、非平衡态下的局限性,在“聚合物-气体”体系渗透行为研究中将发挥重要作用^[33-35]。

MD 模拟是通过利用 Einstein 关系中分子间的作用力和能量,计算气体分子特别是矩阵质心的均方位移,模拟氢气在聚合物中的渗透过程和物化特征变化^[36]。由于理论模型、力场选择会影响结果的合理性,一般认为渗透行为发生在无定形区。故通常选择非晶态 PE 构建非晶超胞。采用一致力场(PCFF)、COMPASS III 力场等开展研究^[37-38]。

MD 模拟主要通过研究溶解、扩散行为的物理过程来确定渗透系数。三维密度场分析发现,氢分子优先吸附于自由体积空洞、链缠结点间隙和端基缺陷区。

2.2.1 溶解过程

溶解过程基于巨正则蒙特卡罗模拟(GCMC)计算,仅针

对无定形区的氢溶解行为,并不考虑 PE 吸附氢后的溶胀性以及溶胀后的吸附性因素。氢气在无定形 PE 中的吸附等温线和溶解度系数常用来表征氢溶解行为^[39]。吸附等温线通过亨利模型拟合,见式(10),当逸度趋于 0 时,吸附等温线的极限斜率为溶解度系数,见式(11)。

$$C_1 = K_H \cdot f \quad (10)$$

$$S = \lim_{f \rightarrow 0} \frac{C_1}{f} = K_H \quad (11)$$

式中: C_1 为气体分子在聚合物中的溶解浓度; K_H 为亨利常数; f 为逸度。

若考虑结晶区存在因素,模拟计算得到的无定形区溶解度系数和实际半结晶材料的溶解度系数,常利用式(12)进行关联。

$$S_s = S_a(1 - \theta_s) \quad (12)$$

式中: S_s 表示气体分子在半结晶材料中的溶解度系数; S_a 表示气体分子在无定形材料中的溶解度系数; θ_s 表示聚合物的结晶度。

若考虑结晶区对无定形区溶解过程“弹性效应”和“局部密度效应”的影响,有学者提出可以利用施加不同额外应力模拟高压范围下氢气在 PE 中的溶解行为^[40]。氢溶解为熵减主导过程,与自由体积压缩效应相关。

2.2.2 扩散过程

跳跃机理同样适用于氢气在 PE 中的扩散行为。通过 NVT (恒粒子数量、恒体积、恒温度系统)或 NVE (恒粒子数量、恒体积、恒能量系统)分子动力学长期动态模拟,可解析氢气在聚乙烯孔穴通道中的跃迁动力学规律,得到氢气在无定形 PE 中的均方位移(D_{MS})随时间(t)的变化曲线,最终揭示孔穴网络与氢渗透行为的耦合机制。

通过制作 D_{MS} - t 图,可利用 Einstein 方程计算扩散系数,以此建立二者之间的线性关系,见式(13)。

$$D = \frac{1}{6N_a} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_a} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (13)$$

式中: D 为扩散系数,表示气体分子与聚合物之间的动态特性; N_a 为扩散粒子的数量; $r_i(t)$ 为扩散气体粒子 i 在 t 时刻的位置向量; $r_i(0)$ 为扩散气体粒子 i 的初始坐标; $\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$ 为 D_{MS} 的系综平均。

通过对 $\lg(D_{MS})$ - $\lg(t)$ 图的不同阶段进行线性拟合,得到不同的斜率 n 。当 $n > 1$ 时,发生弹道扩散,氢气为惯性运动,不会接触到聚合物分子链;当 $n < 1$ 时,表示次扩散或异常扩散,氢气在孔穴内振动;当 $n = 1$ 时,发生正向扩散,氢气通过 PE 分子链热运动形成的通道向邻近孔穴扩散。扩散系数的求解过程如下:①在 $\lg(D_{MS})$ - $\lg(t)$ 图中求斜率为 1 的阶段;②将该部分在 D_{MS} - t 图中进行线性拟合,得到正态扩散部分的斜率 a ;③通过式(14)计算扩散系数 D 。

$$D = a/6 \quad (14)$$

为准确获得模拟中的扩散系数,还需考虑氢气在非晶态 PE 中的溶解,以确定无定形 PE 晶胞中氢气分子的数量。

以上模拟求出的是氢气在无定形PE中的渗透系数,若求得半结晶PE中的渗透结果需要通过相应的公式转化,见式(15)。

$$P_s = \frac{2}{3} P_a (1 - \theta_s)^2 \quad (15)$$

式中: P_s 表示氢气在半结晶PE渗透系数, P_a 表示氢气在无定形PE中的渗透系数。

从式(15)可以看出,结晶度越高,气体分子在半结晶PE材料中的渗透系数越小。

与非平衡状态下的试验测试过程不同的是,MD模拟研究通常在平衡态下进行。因此还需引入如双控制体积巨正则分子动力学(DCV-GCMD)等非平衡态计算方法来研究氢渗透行为^[41]。但目前相关研究成果报道较少。MD模拟可揭示氢在PE中的微观扩散机制,尤其适用于无定形区研究,但多数模拟基于平衡态假设,与实际高压非平衡渗透过程存在差距。

3 关键影响因素

PE内部微观结构和外部环境两类因素对PE氢渗透的影响本质上是通过影响氢在PE材料中的溶解度和扩散系数来改变材料的氢渗透传输特性。

3.1 材料微观结构

3.1.1 结晶度

PE一般包括晶体区和无定形区两种相区,通常认为氢渗透行为仅发生在非结晶区^[42-43]。前文已阐述结晶区占比是影响氢渗透特性的重要因素。Fujiwara等^[29]发现,结晶度会影响PE材料在高压氢下的破坏程度,即使在90 MPa压力下,氢渗透也不会发生在结晶区发生。结晶度越小,气体阻隔性能越差,主要原因是结晶后的PE分子链堆砌整齐,氢气渗透过程的路径范围被封住,导致气体难以透过。

Zhao等^[44]通过模拟计算研究PE结晶过程中的氢气数量变化情况,发现氢气数量随结晶度增大而减少,且多分布在无定形区以及晶体区/无定形区的界面处,其中非键合界面处的氢气更易存在,原因是非结晶区更易受到结晶相约束,导致氢气能量分配困难。从MD视角,PE的晶区由高度有序的折叠链片晶构成,非晶区则以缠结链段及自由体积空洞为特征。在氢气扩散过程中,晶区-非晶界面因链段堆叠密度梯度形成结构过渡域,该区域自由体积分数介于晶区与非晶区之间,构成氢扩散的优选路径。Flaconneche等^[45]发现PE的渗透系数对数会随无定形相体积分数的增加而线性增加。聚乙烯的结晶度(X_c)直接影响氢渗透系数 P ,二者呈指数负相关,见式(16)。

$$P = P_0 \exp(-\alpha X_c) \quad (16)$$

式中: P_0 为非晶态渗透系数; α 为结晶度敏感因子(如PE-HD中 $\alpha \approx 0.032$)。

实验表明,当PE-HD结晶度从40%提升至80%时,氢渗透系数下降约1.8个数量级。由于晶体区充当阻挡层角色,其体积、数量、分布状态的定量信息可用来预测PE材料的氢

渗透性^[46]。所以对注塑、挤出、吹塑等成型方法和工艺的控制(如热成型后的冷却温度速率),对优化材料阻隔性能具有重要意义。结晶度是影响PE氢渗透性的最关键因素,提高结晶度可显著降低渗透系数。未来研究应结合工艺-结构-性能关系,指导高阻隔PE材料的制备。

3.1.2 密度

密度与结晶度密切相关,高密度PE具有更低的自由体积和更好的阻氢性能。密度可作为宏观指标间接反映材料的微观结构特征。显然,PE-HD相较于低密度聚乙烯(PE-LD)更加密实,自由体积更少。Fujiwara等^[29]对比了氢设施中常用的几种不同密度的PE材料在高压氢下的渗透行为。结果表明,扩散系数和溶解系数均随材料密度的增加而减小。Kanesugi等^[47]分析了PE-LD和PE-HD等聚合物的氢渗透特性,发现在相同条件下PE-LD自由体积更大,结晶度更低,由于PE-LD分子链支链较多,对应的氢渗透率比PE-HD高数倍。

3.1.3 分子链结构

分子链结构对氢渗透性的影响主要通过调控自由体积分布、结晶区形态及链段运动性来实现。其中交联度和侧链较为关键^[48]。交联分为物理交联和化学交联。物理交联指引入其他组分增加分子链缠结,而化学交联指把线型分子链之间通过支链结构以共价键方式连接成三维网络结构,不存在界面相容性问题。经交联后的分子链段交叉相连,网孔分布规则,形成的交联网络紧密且扎实。交联度越大表明连接成的三维网状结构越完整。交联结构可限制分子链自由运动,增大材料密度,减小自由体积,从而提高气体阻隔性能^[49-51]。Zhao等^[44]通过分子动力学模拟研究了不同链结构对PE结晶过程的影响,侧链存在可导致结晶度降低,使自由体积增加。随着侧链增多,PE气体阻隔性能变差。侧链基团的极性对渗透性能也存在一定影响。基团极性越弱,分子链间相互作用力越小,不能有效抑制分子链旋转,降低了分子链的刚度,从而导致氢渗透性升高^[52]。另外,侧链基团的体积和位置对氢渗透也存在一定关系^[43]。交联可有效提升PE的阻氢性能,但过度交联可能导致材料脆化。侧链结构通过影响结晶行为和自由体积分布间接调控渗透性,需系统研究其构效关系。

3.1.4 取向

聚合物在外力等条件下,分子链会发生方向取向,形成有序排列状态。外力作用提高了结晶速度和结晶度,使自由体积减小,扩散路径延长,气体阻隔性能增强^[53]。取向前后气体的渗透路径如图1所示。Zhao等^[54]还发现,取向可使材料内部分子链段结构更致密,并且受晶体区影响,更不易发生运动。当压降方向垂直于分子链取向方向时,取向行为抑制氢气扩散的效果明显。Liu等^[49]制备的PE/石墨烯复合材料在热熔熔融时,内部产生了拉伸-剪切耦合力场,使材料结构发生取向,结晶度提高,气体阻隔性能提升明显。

如图1可见,取向延长了分子扩散路径,降低了渗透

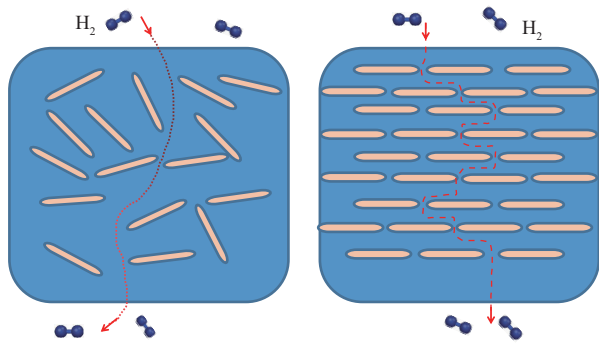


图1 取向前后气体的渗透路径

Fig. 1 Gas permeation path before and after orientation

性^[55-57]。这一现象可由气体分子在聚合物中溶解和扩散的渗透模型来解释,具体见式(17)、式(18)。

$$\tau = \frac{D'}{D''} = 1 + \frac{l}{2w} \varphi_s \quad (17)$$

$$P = P_0 \frac{1 - \varphi_s}{\tau} \quad (18)$$

式中: τ 为曲折因子表示扩散曲折路径; D' 表示在无障碍时气体渗透最短距离; D'' 为在有障碍物时气体渗透最短距离; l 和 w 分别为填料片层的长度和厚度; φ_s 为填料体积分数。

取向处理可显著提升PE的阻隔性能,尤其在垂直于取向方向。结合纳米填料可协同增强取向效应,是未来高阻隔材料设计的重要方向。

3.2 外部环境

除材料本身性质外,温度、压力、循环载荷等外部因素也是影响PE材料氢渗透特性的重要变量。目前关于温度和压力研究相对成熟,而循环载荷、湿度和材料厚度的相关研究较少。

3.2.1 温度

氢气的渗透速率与PE中高分子链段的振动能量密切相关,所以温度的影响需要结合PE的玻璃转化温度(T_g)与Arrhenius方程式(19)来解释。

$$P = P_i \times \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (19)$$

式中: P_i 为渗透系数对应的指前因子; E_p 为渗透过程的表现活化能。

温度低于 T_g 时,温度升高一方面可提高分子动能,导致扩散能力增强,表现为扩散系数增大,另一方面可影响溶解度系数。对于一般气体来说,温度升高溶解度减小,但对于氢等小分子量气体则是反向增大的^[58-60]。温度升高可使PE自由体积增加,加大氢气在PE中的溶解量。Koros等^[61]研究显示,当温度变化时,扩散系数敏感性大于溶解度系数。当温度高于 T_g 时,Arrhenius方程将不再适用。Zheng等^[62]采用PCFF力场先后求出了低压氢气在无定形PE中的溶解度系数和扩散系数,得出了氢气在非晶PE中的渗透系数(温度270~310 K)。推导出随温度的升高,氢渗透系数相应增大,二者关系符合Arrhenius定律。Foulc等^[63]研究了掺氢天然气

在PE管道中关于不同含氢量和不同温度的渗透情况,发现氢气扩散速度要比 CH_4 快,二者均随着温度的升高渗透系数增大。张冬娜等^[64]研究指出,当温度从288.5 K升至353.5 K时,氢渗透系数升高了近10倍,但氢气渗透系数对温度的依赖性低于 CH_4 和 CO_2 等气体。该现象的主要原因是PE-HD的氢渗透表观活化能较二者低。笔者课题组测得了5 MPa, 298.5~373.5 K条件下的PE-HD氢渗透系数和扩散系数,均随温度升高而增大,70 °C时氢渗透系数甚至达到常温的6倍之多,见表1。

表1 不同温度下测试的氢在PE-HD中的渗透系数和扩散系数

Tab. 1 Measured permeability and diffusion coefficients of hydrogen at different temperatures in PE-HD

Temperature/°C	Permeability coefficient/ [$\text{mol} \cdot (\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$]	Diffusion coefficient/ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
25	7.91×10^{-16}	2.35×10^{-11}
70	5.35×10^{-15}	2.33×10^{-10}
80	7.83×10^{-15}	4.05×10^{-10}
90	1.03×10^{-14}	5.45×10^{-10}
100	1.52×10^{-14}	8.46×10^{-10}

温度升高显著促进氢在PE中的渗透,其主要通过增强链段运动性和扩大自由体积实现。在工程设计需充分考虑温度对氢长期渗透行为的影响。

3.2.2 压力

一般来说,低压条件下对PE的氢渗透行为产生的影响与高压相比有所差异。PolHYtube联合项目^[65-66]研究表明,PE-HD薄膜在低压力范围内(0.5~2.0 MPa)氢渗透系数保持稳定,原因是低压条件不会引起自由体积分数显著变化。Naito等^[67]在25 °C下进一步把压力条件放宽(0.1~13.2 MPa),结果表明该压力范围对PE试样的渗透性能影响不大。然而,研究表明高压条件对渗透系数会产生较大影响,较高的压力可改变自由体积,减小扩散系数和溶解系数。Fujiwara等^[28]利用自主开发的高压(100 MPa)氢渗透检测设备发现高压(90 MPa)可使氢渗透量增加,但扩散系数和溶解度系数呈减小趋势,且扩散系数下降更为明显。理由是压力增强了聚合物内部的静水压力效应,压缩了自由体积,降低了自由体积比,抑制了分子链活动能力,导致渗透系数降低。该学者后续进一步分析了静水压力效应对6种不同密度PE材料的影响^[29]。结果显示随着压力的增高,渗透系数均呈减小趋势,超高压(>70 MPa)通过压缩自由体积抑制了氢的溶解与扩散,导致渗透系数下降,此时亨利定律将不再适用。

除温度和压力外,循环载荷对氢渗透行为也存在一定影响。Smith等^[68]研究了PE-HD在临氢环境(-40~85 °C, 43 MPa)中的循环特性,结果显示循环次数的增加可提高其阻氢性能。Klopper等^[69]在临氢条件下(20~80 °C, 0.5~2 MPa)对PE100在纯氢与掺氢环境中进行为期1年的氢老化试验,发现在该条件范围内的循环载荷对PE100的氢渗透性能影响不明显,推测主要原因在于前者的压力较高,而后者压力

偏低。此外,材料厚度并不对渗透性产生明显影响。由于PE材料吸湿性并不强,环境湿度对于氢渗透性的影响也相对较小。

4 结语

PE氢渗透行为是氢气在PE基体中溶解和扩散共同作用的结果,除受结晶度、密度、分子链结构、取向等材料性质影响外,还受环境温度、压力、循环载荷等外部因素耦合影响,作用机理复杂。当前学者已经通过理论计算与实验相结合的方式深入研究了PE材料中的氢渗透行为和机理,对影响规律形成了诸多共识,并利用“多路径效应”和“可渗透面积减少效应”科学有效制定了降低氢渗透速率的策略。例如通过无机纳米技术共混改性、增强改性以及填充改性等处理方法来提高复合PE材料的氢阻隔性能,使PE材料在氢气储运领域发挥着更大作用。

然而,当前研究中仍有诸多不足:(1)多因素耦合机制不清晰,如温度-压力-微观结构的协同效应缺乏系统研究;(2)实验与模拟的局限性,如HPHP周期长,TDA存在外推误差,MD模拟多基于平衡态,难以反映实际非平衡渗透;(3)缺乏原位表征手段,现有技术难以实时观测高压下H₂在PE中的动态扩散过程;(4)工程数据库匮乏,如缺乏涵盖多结构、多环境参数的渗透数据库,制约材料智能设计与寿命预测^[69]。

因此,未来的研究重点来仍需在如下几方面加强:(1)发展原位表征技术(如中子散射、环境透射电镜),实时观测氢在PE中的扩散路径;(2)构建多尺度模型与数据库,结合机器学习预测不同PE结构在复杂环境下的渗透行为;(3)推进高压、循环载荷下的非平衡模拟,贴近工程实际工况;(4)通过正交试验与高通量筛选,明确多因素耦合效应,指导高阻隔PE材料开发。

参考文献

- [1] 新华社.推进氢能产业高质量发展——聚焦《氢能产业发展中长期规划(2021–2035年)》[EB/OL]. (2022-03-24)[2025-09-24]. http://www.gov.cn/zhengce/2022-03/24/content_5680958.htm.
- [2] 曹军文,等.石油学报(石油加工),2021,37(6):1 461–1 478.
CAO Junwen, et al. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2021, 37(6):1 461–1 478.
- [3] HERMKENS R J M, et al. Modern PE pipe enables the transport of hydrogen[C/OL]//Proceedings of the 19th Plastic Pipes Conference. [S. l.: s. n.], 2018[2025-09-24]. <https://www.pe100plus.com/PPCA/Modern-PE-pipe-enables-the-transport-of-hydrogen-p1709.html>.
- [4] 李鑫,等.中国腐蚀与防护学报,2024,44(5):1 125–1 133.
LI Xin, et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2024, 44(5):1 125–1 133.
- [5] LI P Y, et al. Reliability Engineering & System Safety, 2024, 241. DOI:10.1016/j.res.2023.109685.
- [6] CASTAGNET S, et al. EPJ Web of Conferences, 2010, 6. DOI: 10.1051/epjconf/20100625004.
- [7] CASTAGNET S, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(14):7 633–7 640.
- [8] CASTAGNET S, et al. Experimental Mechanics, 2012, 52(3): 229–239.
- [9] KLOPFER M H, et al. Defect and Diffusion Forum, 2012, 323/324/325:407–412.
- [10] FOX T G, et al. Journal of Applied Physics, 1950, 21(6):581–591.
- [11] PARK J Y, et al. Journal of Membrane Science, 1997, 125(1): 23–39.
- [12] CRANK J, et al. Diffusion in polymers[M]. London: Academic Press, 1968.
- [13] CRANK J. The mathematics of diffusion[M]. Oxford: Oxford University Press, 1980:44–68.
- [14] KLOPFER M H, et al. Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP, 2001, 56(3):223–244.
- [15] DIVINE-AYELA C, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(46):19 893–19 906.
- [16] SU Y, et al. World Electric Vehicle Journal, 2021, 12(3). DOI: 10.3390/wevj12030130.
- [17] KANE M. Permeability, solubility, and interaction of hydrogen in polymers an assessment of materials for hydrogen transport: WSRC-STI-2008-00009[R]. [S. l.: s. n.], 2008.
- [18] FICK A. Annalen der Physik, 1855, 170(1):59–86.
- [19] CRANK J. WSEAS Transactions on Systems and Control, 1975, 8 (3):625–626.
- [20] BUDD P M, et al. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(20): 1 977–1 986.
- [21] BENRABAH Z, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 51:688–694.
- [22] JUNG J K, et al. Sensors, 2022, 22(3). DOI:10.3390/s22031141.
- [23] JUNG J K, et al. Scientific Reports, 2021, 11. DOI: 10.1038/s41598-021-96266-y.
- [24] JUNG J K, et al. Materials Chemistry and Physics, 2022, 279. DOI:10.1016/j.matchemphys.2022.125745.
- [25] BARRIE J A. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1975, 13(4):859–861.
- [26] HUMPENÖDER J. Cryogenics, 1998, 38(1):143–147.
- [27] FUJIWARA H, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(7):4 725–4 740.
- [28] FUJIWARA H, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(53):29 082–29 094.
- [29] FUJIWARA H, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(21):11 832–11 848.
- [30] ONO H, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43 (39):18 392–18 402.
- [31] 屈文敏,等.化工进展,2017,36(11):4 160–4 169.
QU Wenmin, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(11):4 160–4 169.
- [32] YI Y, et al. Journal of Polymer Research, 2018, 25(2). DOI: 10.1007/s10965-017-1406-1.
- [33] MOU W J, et al. The Journal of Chemical Physics, 2025, 162(23).

- DOI:10.1063/5.0273012.
- [34] TAN J H, et al. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27. DOI: 10.1007/s10965-020-02258-3.
- [35] 熊耀强,等. *压力容器*, 2023, 40(7):19–28.
XIONG Yaoqiang, et al. *Pressure Vessel Technology*, 2023, 40(7): 19–28.
- [36] LIU Z Y, et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2025, 58 (17). DOI:10.1088/1361-6463/adb2b.
- [37] GAO J G, et al. *Materials Today Communications*, 2017, 13: 57–64.
- [38] PENG C, et al. *Computational Materials Science*, 2017, 13: 225–232.
- [39] 郑度奎,等. *材料导报*, 2024, 38(16):262–272.
ZHENG Dukui, et al. *Materials Reports*, 2024, 38(16):262–272.
- [40] MEMARI P, et al. *Polymer*, 2010, 51(21):4 978–4 984.
- [41] TONG T X, et al. *AIChE Journal*, 2018, 64(3):1 059–1 066.
- [42] Menon N, et al. Behaviour of polymers in high pressure environments as applicable to the hydrogen infrastructure[M]//International Hydrogen Conference (IHC 2016): Materials Performance in Hydrogen Environments. [S.l.]: ASME Press, 2017:646–656.
- [43] WANG X L, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(13):8 382–8 408.
- [44] ZHAO J W, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(51):19 619–19 632.
- [45] FLACONNECHE B, et al. *Oil & Gas Science and Technology*, 2001, 56(3):261–278.
- [46] 杨小龙,等. *中国塑料*, 2021, 35(12):145–153.
YANG Xiaolong, et al. *China Plastics*, 2021, 35(12):145–153.
- [47] KANESUGI H, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(2):723–739.
- [48] GEORGE S C, et al. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(6): 985–1 017.
- [49] WANG L Y, et al. *Polymer*, 2021, 225. DOI: 10.1016/j. polymer.2021.123756.
- [50] JIANG X W, et al. *Fluid Phase Equilibria*, 2023, 563. DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113589.
- [51] WILSON M A, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(33):15 094–15 106.
- [52] 舒代桂. 氧化石墨烯/溴化丁基橡胶隔离结构复合材料制备及阻氢性能研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2020.
SHU Daigui. Study on preparation of graphene oxide/brominated butyl rubber isolation structure composite and properties of hydrogen barrier[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2020.
- [53] 赵保岷,等. *中国特种设备安全*, 2022, 38(7):1–5, 25.
ZHAO Baodi, et al. *China Special Equipment Safety*, 2022, 38(7): 1–5, 25.
- [54] ZHAO J W, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(93):39 572–39 585.
- [55] LIU G J, et al. *Journal of Energy Storage*, 2021, 40. DOI:10.1016/j.est.2021.102692.
- [56] 戴莹莹,等. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(8):106–108, 112.
DAI Yingying, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(8):106–108, 112.
- [57] HABEL C, et al. *ACS Nano*, 2020, 14(6):7 018–7 024.
- [58] 丁楠,等. *天然气工业*, 2015, 35(10):112–116.
DING Nan, et al. *Natural Gas Industry*, 2015, 35(10):112–116.
- [59] 张淑斌,等. *合成纤维*, 2011, 40(4):30–33.
ZHANG Shubin, et al. *Synthetic Fiber in China*, 2011, 40(4): 30–33.
- [60] FLACONNECHE B, et al. *Oil & Gas Science and Technology*, 2001, 56(3):245–259.
- [61] KOROS W J, et al. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1978, 16(11):1 947–1 963.
- [62] ZHENG D K, et al. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 368. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120773.
- [63] FOULC M P, et al. Durability and transport properties of polyethylene pipes for distributing mixtures of hydrogen and natural gas [EB/OL]. [2025-09-24]. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:5643550>.
- [64] 张冬娜,等. *新能源进展*, 2022, 10(1):15–19.
ZHANG Dongna, et al. *Advances in New and Renewable Energy*, 2022, 10(1):15–19.
- [65] KLOPFER M H, et al. *Oil & Gas Science and Technology- Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 2015, 70(2):305–315.
- [66] HORMAZA MEJIA A, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(15):8 810–8 826.
- [67] NAITO Y, et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1991, 29(4):457–462.
- [68] SMITH D B, et al. Lifecycle verification of tank liner polymers: ORNL/TM-2014/48[R/OL]. [2025-09-24]. <https://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub48513.pdf>.
- [69] SIMMONS K L, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(23):12 300–12 310.