http://pmse.scu.edu.cn

IV型储氢瓶改性尼龙6内胆材料的氢渗透行为的分子模拟

张 行[1]，马四妹[2]，任明法[3,4,5]

(1. 大连理工大学 力学与航空航天学院，辽宁 大连 116024; 2. 辽宁黄海实验室，辽宁 大连 116024；3. 大连理工大学 机械工程学院，辽宁 大连 116024；4. 高性能精密制造全国重点实验室，辽宁 大连 116024；5. 辽宁省先进复合材料高性能制造重点实验室，辽宁 大连 116024)

摘要：由于氢气易燃易爆，IV型储氢瓶内胆材料的氢气阻隔性能尤为重要。文中通过分子动力学模拟了尼龙6(PA6)内胆及其改性材料的自由体积、溶解度系数、扩散系数及渗透系数，并将尼龙6与聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)共混制备了PA6改性材料，通过结晶度与氢渗透试验进行了研究与验证。结果表明，随着PA6中MXD6含量的增大，其自由体积分数与PA6结晶度逐渐减小，在MXD6的作用下，PA6的熔点由220.84 ℃降低为217.58 ℃。结合氢渗透试验与模拟结果发现，渗透系数变化趋势基本一致，验证了分子模拟预测IV型储氢瓶改性尼龙6内胆材料氢阻隔性能的可行性，当MXD6的质量分数达到40%时，氢渗透系数较纯PA6降低了61.72%，氢阻隔性能较好。

关键词：分子动力学；尼龙6；聚己二酰间苯二甲胺；氢阻隔性能

中图分类号：TQ323.6 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)06-0126-09

IV型储氢气瓶因其制备成本较低、重量轻及耐疲劳性能好的特点逐渐取代了III型气瓶，但由于氢气易燃易爆，考虑到储存氢气的安全性，复合材料储氢气瓶需要更高的氢阻隔性能，而IV型气瓶的内胆在阻隔气体渗透和扩散等方面承担着至关重要的作用[1]。目前，IV型储氢气瓶的聚合物内胆材料主要是高密度聚乙烯[2]、尼龙和改性尼龙[3]。

研究聚合物氢气渗透性能的方法有氢渗透试验及分子动力学模拟方法，Su[4]详细讨论了氢气渗透过程和测试方法，分析了影响氢气渗透过程的因素和内衬材料的阻隔机理，总结了气体渗透的预测模型。Yersak等[5]分别通过模拟测试了聚乙烯和尼龙的氢渗透性能。研究表明，聚合物的溶解度和扩散速度不受体系压力的影响，但温度会改变聚合物内氢气的扩散速度，温度升高，气体的扩散速度加快。且与聚乙烯相比，尼龙具有更好的抗氢渗透性能，表明尼龙是一种很好的储氢容器IV型内衬材料。此外，熊耀强等[6]通过气体渗透试验与分子模拟对比分析了聚合物的阻隔性能，发现分子模拟聚合物材料的阻隔性能具有一定的可行性，并发现一定量的石墨烯和有机蒙脱土能使聚合物材料气体扩散系数降低。Zhao等[7]通过分子动力学方法研究了氢气存在下聚乙烯的拉伸性能、玻璃化转变温度、在不同PE中的扩散以及快速减压过程中的起泡行为，发现H_2的存在降低了聚乙烯基体的拉伸性能和玻璃化转变温度。在T_g温度下，支链、侧链和小分子通过引入更多的自由体积来促进H_2在非晶区的扩散，且在足够的长度下，聚合物链的长度对H_2的扩散影响较小。

本文提出了一种高阻隔性的IV型储氢瓶MXD6/PA6内胆材料及其模拟方法，采用Materials studio(MS)软件通过分子动力学方法研究了IV型储氢瓶改性尼龙6(PA6)内胆材料的扩散系数、溶解度系数及扩散轨迹，并根据渗透系数进一步讨论了其渗透性能，将尼龙6与聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)共混制备了PA6改性材料，结合氢渗透与结晶度试验得到了PA6及其改性材料的氢渗透系数与结晶度，通过对比分析模拟与试验结果，验证了分子动力学模拟预测改性PA6氢阻隔性能的可行性，并得到了一种高阻隔性的IV型储氢瓶MXD6/PA6内胆材料。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0090
收稿日期：2024-04-10
基金项目：国家自然科学基金资助项目 (12272078)；科技领军人才团队专题(DUT22LAB503)；大连市科技创新基金项目(2020JJ25CY011)
通讯联系人：任明法，主要从事复合材料压力容器研究，E-mail: renmf@dlut.edu.cn

1　实验部分

1.1　渗透机理

基于早期的研究[8, 9]，当材料均匀并且温度恒定时，氢气在聚合物材料的渗透过程通常分为氢分子吸附或者溶解在聚合物高浓度一侧→氢分子在聚合物内部由高浓度区域扩散至低浓度区域→氢分子在聚合物低浓度一侧解吸3个过程，如Fig.1所示，即把渗透过程分解为氢气在聚合物表面溶解和在聚合物内部扩散2个过程。

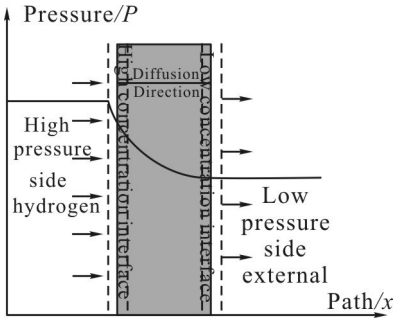


Fig. 1　Schematic diagram of hydrogen permeation process

在理想状态下，氢气在聚合物表面的溶解吸附过程可以通过亨利定律进行描述，但实际情况中，聚合物在微观尺度通常存在大量缺陷及不同相的情况，使得聚合物表面形成裂缝和空隙，进而使得氢气在一定的压力和浓度梯度作用下在聚合物表面形成吸附的效果，用于描述这种溶解吸附的理论有亨利模型、Langmuir模型、Dual模型及Flory-Huggins模型等[10]。

氢气在聚合物内部的扩散过程可以描述为分子从高浓度向低浓度的扩散过程。研究发现[11]，聚合物内部分子扩散速率与其浓度梯度成正比。聚合物基材料根据其内部分子链是否有序，一般分为结晶区和无定形区，结晶区因其有序的分子排列使得气体分子难以扩散，而无定形区分子链间形成了“孔穴”，这是气体分子能在聚合物中扩散的关键原因。分子的扩散运动属于热力学范畴，遵循沿能量最低路径扩散的规律，用于描述气体扩散过程的模型有菲克第一、第二定律以及考虑材料内应力和热梯度的ABAQUS模型[11]。

1.2　模拟过程

PA6与MXD6是常用的热塑性聚合物，其分子量可达数万甚至数十万[12]，通过MS建立这样一个庞大的系统是不现实的。本文采用周期性边界条件分别构建PA6晶胞、20%MXD6/PA6晶胞及40%MXD6/PA6晶胞，其晶胞的分子量分别为13581.2，13576.83及13570.38，为了减小链端效应，构建的PA6晶胞中包含1条聚合度为120的PA6链，而2个共混晶胞中PA6与MXD6的聚合度分别为96，11与72，22。

在构建晶胞之前，首先需要在Visualizer界面上建立PA6和MXD6单体结构模型，如Fig.2所示，通过单体构建了PA6链和MXD6链，如Fig.3所示。选择PCFF力场，通过Forcite模块中的“Geometry Optimization”对已建立的PA6和MXD6单链进行几何结构优化到能量最低点，并将截断半径设置为1.25 nm。

单链构建完成后，使用“Amorphous Cell”模块中的“Calculation”来构建无定形晶胞。晶胞的初始密度为1.0 g/cm^3，并采用周期性边界条件。构建的3种晶胞如Fig.4所示。

晶胞构建完成后，由于密度、晶胞结构不合理，且晶格能较大，需要对其进行结构优化，使其能量最

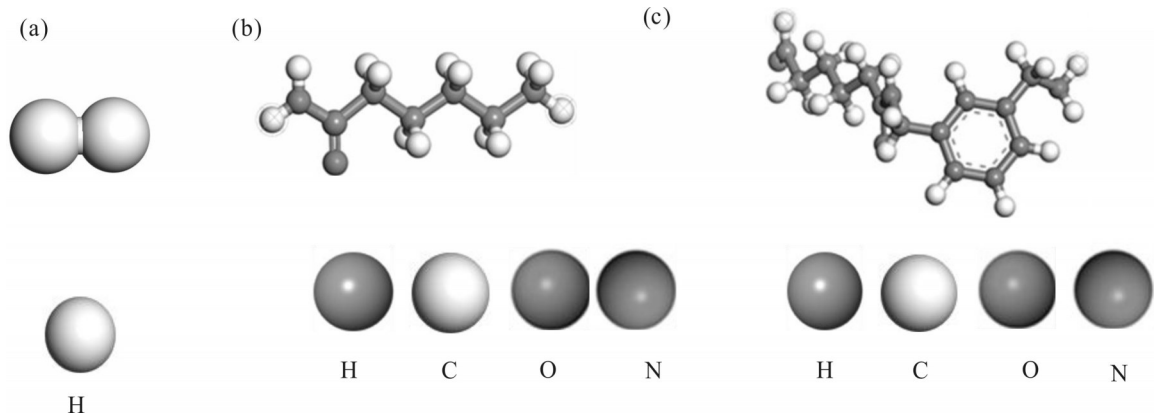


Fig. 2　Hydrogen, PA6 and MXD6 monomer structures: (a) hydrogen molecule; (b) PA6 monomer; (c) MXD6 monomer

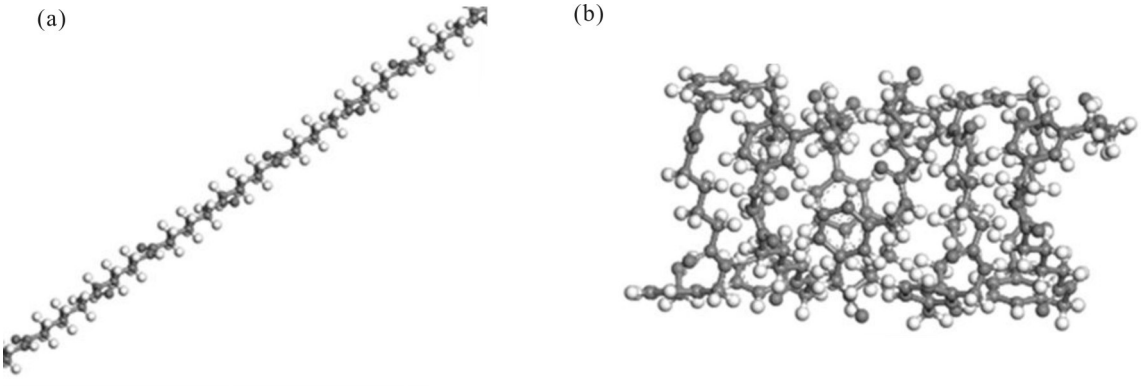


Fig. 3 PA6 and MXD6 single chain: (a)PA6 chain; (b) MXD6 chain

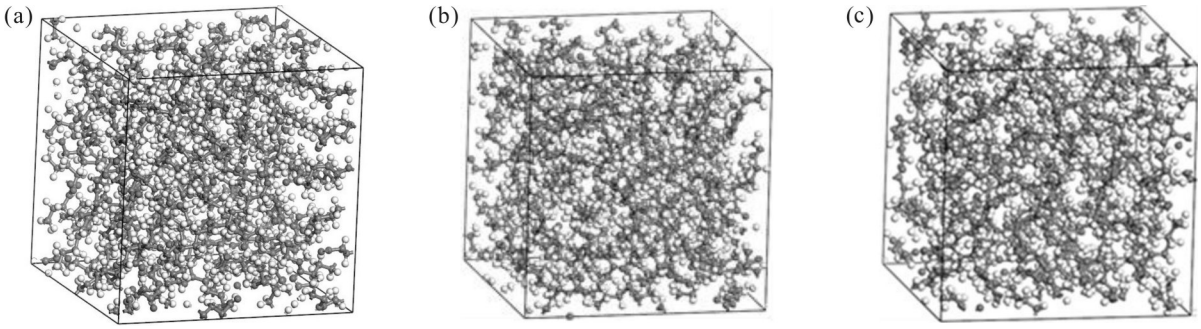


Fig. 4 Schematic diagram of MXD6/PA6 composite system: (a) PA6; (b) 20%MXD6/PA6; (c) 40%MXD6/PA6

Tab. 1 Experimental materials

Materials	Grades	Manufacturers	Melting index/(g·(10 min)$^{-1}$)	Density/(g·cm^{-3})
Nylon6 (PA6)	3280H	Baling Petrochemical	30	1.13
Polyhexanediyl-m-toluidine (MXD6)	TK120	Shandong Guangyin	45	1.2

小，此时晶胞原子和分子的排列是最稳定的构象。采用Forcite模块中的“Calculation”对聚合物晶胞的初始模型进行能量计算，选取能量最低的构型进行结构优化、退火模拟和分子动力学模拟，直到系统能量最低并达到收敛水平[13]。晶胞结构的几何优化类似于上述单链优化，首先设置最大迭代次数为2000。当模型结构优化完成，就需要对晶胞进行退火处理，本文设定循环的初始温度为300 K，中间温度定为500 K，使晶胞进行5个退火循环，即该体系的温度每变化50 K时所需要的时间为10 ps，设置压力为0.1 MPa，体系经过退火处理后，其内部分子间距离变得更为合理，空间结构得到充分优化。最后选择NPT系综进行200 ps的动力学模拟。其中设置压力为0.1 MPa，选择PCFF力场，原子截断半径为1.25 nm。动力学模拟可以使整个体系的能量和密度稳定在一个区间内。如果温度和能量变化分别在5%和10%以内，则认为系统已达到平衡稳定状态[14]。

1.3 制备方法

试验原料采用巴陵石化的PA6(3280H)与山东广垠的MXD6(TK120)，如Tab.1所示。先将MXD6和PA6置于120 ℃的真空烘箱干燥6 h，然后将烘干的原料按照MXD6分别为0%，20%，40%的质量分数与PA6混合，再利用双螺杆挤出机进行共混造粒，挤出机的温度控制在200~250 ℃之间，转速为360 r/min。将共混后的MXD6/PA6和PA6分别置于120 ℃的真空烘箱烘4 h后进行挤出拉条，用作后续测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 自由体积：高分子材料包含结晶区和无定形区，结晶区分子链排列整齐，而无定形区的分子链无

序排列，会形成有原子的占有体积和没有原子而形成“孔穴”的自由体积。小分子在聚合物中的扩散依赖于自由体积的分布，进而影响聚合物的阻隔性能，因此，研究聚合物的自由体积分布情况，有助于进一步了解和分析聚合物在微观尺度上阻隔气体的性能。

使用“Atom Volumes & Surfaces”功能对平衡后的体系模型进行处理，根据“硬球探针法”求解模型，得到其自由体积分布及含量。自由体积分数可由式(1)计算[3]：

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \tag{1}$$

式中：V——晶胞的总体积，nm^3；V_0——晶胞分子占据的体积，nm^3。

1.4.2 *溶解度系数*：溶解度系数（S）反映了聚合物材料和渗透分子之间相互作用的热力学特性，可以通过Sorption模块中的“Adsorption isotherm”得到吸附等温曲线计算得到。将温度设为288.15 K，求解0.1~10000 kPa之间H_2的吸附情况。根据溶解度系数定义，当压力趋于0时吸附等温线的斜率即为溶解度系数。其中聚合物吸附H_2的等温线吸附线由Langmuir方程表示：

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{P}{a_m} \tag{2}$$

式中：a——标准条件下每单位体积聚合物吸附的气体体积；a_m——达到吸附饱和时被吸附气体的体积；b——吸附平衡常数。为得到溶解度系数，可以对等温吸附曲线进行Langmuir线性拟合，当压力趋于0时，极限为

$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{P}{a}\right) = \frac{1}{a_m b} \tag{3}$$

此时满足亨利定理，通过体积和浓度换算，可以得到氢在聚合物中的溶解度系数

$$S = \lim_{P\to 0}\left(\frac{C}{P}\right) = \frac{\lim_{P\to 0}\left(\frac{a}{P}\right)}{V} = \frac{a_m b}{V} \tag{4}$$

式中：C——吸附浓度，$cm^3(STP)/cm^3(polymer)$。

1.4.3 *扩散系数*：扩散系数是在单位时间内单位浓度梯度的条件下，沿扩散方向垂直扩散通过单位面积的物质的质量或摩尔数。影响扩散系数的因素有很多，但归根结底，扩散系数的值与自由体积有直接关系。当聚合物的自由体积减少，氢分子在聚合物中的扩散就变得更加困难，扩散系数减小。扩散系数（D）是可渗透气体分子和聚合物之间相互作用的动力学特性。可通过MS的Forcite板块得到气体分子的“均方位移”（MSD），根据爱因斯坦方法对线性条件较好的MSD曲线部分进行线性拟合，得到拟合部分的斜率，其斜率的1/6即为扩散系数，扩散系数与均方位移的关系可表示为：

$$D = \frac{1}{6N}\lim_{t\to\infty}\frac{d}{dt}\sum_{i=1}^{N}\left\langle\left[r(t) - r(0)\right]^2\right\rangle \tag{5}$$

式中：D——扩散系数；N——系统中扩散原子的数量；t——扩散时间；$r(t)$与$r(0)$——分别为扩散原子i在t时刻与初始时刻的扩散位置矢量。

1.4.4 *渗透系数*：渗透系数（P）反映了气体分子通过聚合物材料的能力。气体分子在聚合物材料中的渗透行为包括扩散和吸附。扩散是原子或分子通过热运动自发混合，在没有外部条件，总是从高浓度扩散到低浓度。吸附是一种气体分子由于物理或化学力而吸附在聚合物表面的现象。渗透系数（P）可以由溶解度系数（S）和扩散系数（D）的乘积获得，可表示为：

$$P = D \cdot S \tag{6}$$

1.4.5 *结晶度测试*：使用美国TA公司的Q200差示扫描量热仪进行结晶度测试。设备信息如Tab.2所示。首先在氮气保护下，将8 mg样品从30 ℃加热至280 ℃，然后立即冷却至30 ℃，之后进行从30 ℃至280 ℃的第2次加热扫描，记录其熔融曲线，上述测试过程的加热和冷却速率为10 ℃/min。

结晶度计算公式如式(7)所示

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \tag{7}$$

式中：X_C——结晶度，%；ΔH_m——试样熔融焓，J/g；ΔH^0_m——PA6的标准熔融焓，为230 J/g。

1.4.6 *氢渗透试验*：采用济南兰光的VAC-V2型渗透仪，进行氢渗透实验时，选择压差法进行测试，先将低压侧抽至真空，使其压力控制在20 Pa以下，之后在仪器高压侧通入氢气，当高压侧氢气的压力达到0.1 MPa时，观察低压侧压力变化并实时记录氢气浓度变化，必要时进行氢清除，温度设置为15 ℃。

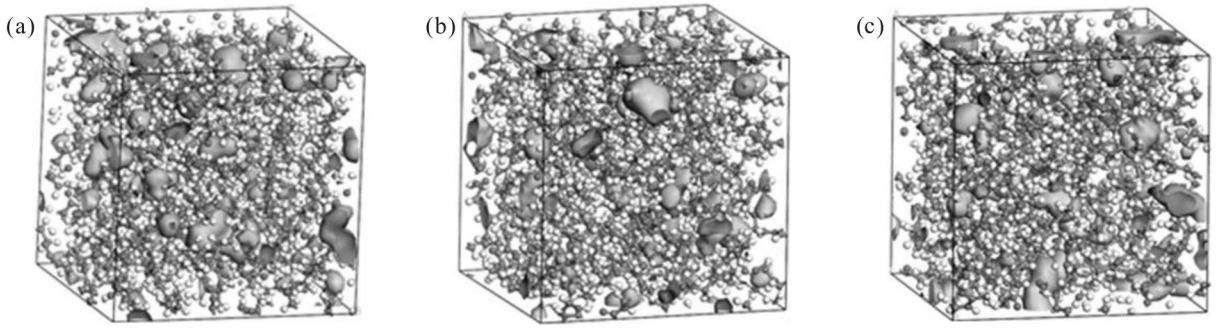


Fig. 5 Free volume distribution of different MXD6/PA6 composite systems: (a) PA6; (b) 20%MXD6/PA6; (c) 40%MXD6/PA6

Tab. 2 Raw material manufacturers and testing standards

Instruments	Manufacturers	Test Standards
Differential scanning calorimeter	TA Corporation, USA	ASTMD3418
VAC-V2 differential pressure osmometer	Jinan Labthink	GB/T1038-2000

当氢气的渗透过程处于稳定状态时，可以计算得到氢气的气体渗透量(Q)。为使测试结果更为准确，将每组试样分别测试3次，将结果做平均处理。其气体渗透量可由式(8)计算得到，该氢气的渗透系数(P)可由式(9)计算得到。

$$Q=\frac{\Delta p}{\Delta t}\times\frac{V}{s}\times\frac{T_0}{p_0T}\times\frac{24}{p_1-p_2} \tag{8}$$

式中：Q——实验所测得氢气渗透量，$cm^3/(m^2\cdot d\cdot Pa)$；$\Delta p/\Delta t$——低压侧氢气在稳定渗透状态下单位时间内压力变化的平均值；V——低压室体积，cm^3；s——试样的面积，m^2；T——实验温度，K；(p_1-p_2)——两侧的压力差，Pa；T_0——标准状态下的温度（273.15 K）；p_0——标准状态下的压力（1.0133×10^5 Pa）。

$$P=\frac{\Delta p}{\Delta t}\times\frac{V}{s}\times\frac{T_0}{p_0T}\times\frac{d}{p_1-p_2} \tag{9}$$

式中：P——材料的气体渗透系数，$cm^3\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot Pa)$；$d$——试样厚度，cm。

2 结果与讨论

2.1 自由体积

对进行动力学模拟后的晶胞进行不同康诺利半径下的自由体积计算，其中氢原子的Connolly半径为0.12 nm[15]，通过模拟获得了不同改性物的自由体积分布、自由体积和占有体积数据。自由体积分布图如Fig.5所示，其中蓝色部分为自由体积分布。FFV可以通过式(1)计算，计算结果在Fig.6呈现。

从Fig.6中可以看出，随着康诺利半径增大，探针半径增大，探针所达到的体积减小，得到的自由体积分数减小。对比不同改性物之间的自由体积发现，随着MXD6的质量分数 增大到40%，自由体积分数从8.54减小到7.39，说明MXD6的加入在一定程度上抑制了自由体积的增大。

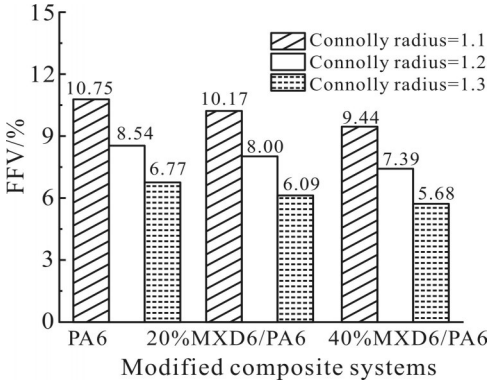


Fig. 6 Free volume distribution of different MXD6/PA6 composite systems

2.2 溶解度系数

3种材料的等温吸附曲线如Fig.7所示，从图中可以看出，随着压力的增加，吸附氢分子数量增加，且PA6吸附的氢分子数最大，当MXD6质量分数为40%时吸附的氢分子数最低。根据式(4)，3种材料的溶解度系数可通过最小二乘法拟合等温吸附曲线获得，相关结果如Tab.3所示。

Tab. 3 Solubility coefficients of hydrogen for different composite systems

Polymers	PA6	20%MXD6/PA6	40%MXD6/PA6
Solubility coefficient×10^7/($cm^3 \cdot cm^{-3} \cdot Pa^{-1}$)	2.75	2.12	1.86

Tab. 4 Diffusion coefficients of hydrogen for different composite systems

Polymers	PA6	20%MXD6/PA6	40%MXD6/PA6
Diffusion coefficient×10^6 /($cm^2 \cdot s^{-1}$)	4.13	3.03	2.18

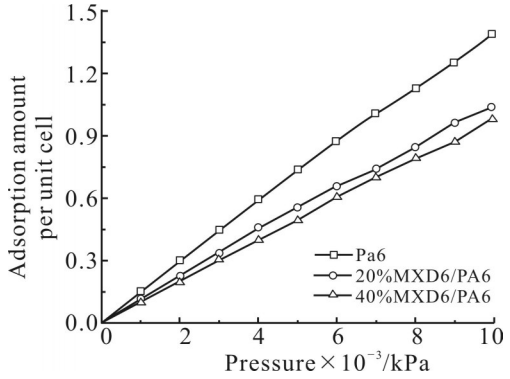


Fig. 7 Isothermal adsorption curves of hydrogen for different MXD6/PA6 composite systems

2.3 扩散系数

Fig.8为3种聚合物材料的均方位移曲线，在初始阶段，均方位移MSD与时间成非线性关系，此时属于异常扩散，不遵守菲克定律，在模拟的后端，曲线呈现一定的不规则状态，这可能是由统计误差造成的。在分析数据时，时长选择应小于模拟总时长的1/2[16, 17]，因此，选择线性较好的100~600 ps用于分析扩散系数，根据图中曲线，发现随着时间推移，均方位移不断增大，且纯PA6的均方位移变化最大。

对图中所选区间进行线性拟合，所得直线(图中黑色直线)斜率值的1/6可近似为氢气在聚合物中的扩散系数。根据拟合计算得到Tab.4中3种聚合物的扩散系数，通过计算结果发现，当聚合物中MXD6的质量分数为40%时扩散系数最低。

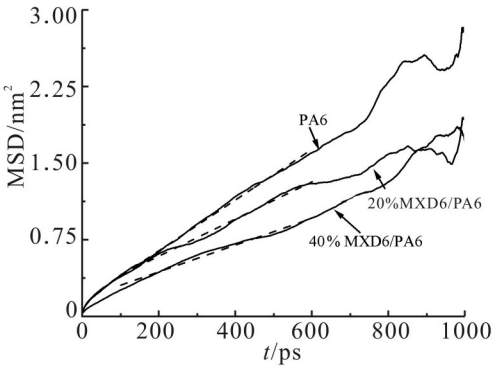


Fig. 8 Mean square displacement (MXD) curves of hydrogen for different MXD6/PA6 composite systems

2.4 扩散机理

对聚合物体系中氢气扩散的轨迹进行模拟，得到氢气在不同聚合物中的三维运动轨迹图，如Fig.9所示。从图中可以看出，H_2分子在扩散过程中分为小范围的振动和长范围的跃迁，当H_2分子在聚合物中扩散时，由于高分子内部空穴相互独立，H_2分子只在很小的区域内振动，无法形成真正的扩散。随着高分子链的不断运动，在某一时刻，某2个或者多个空穴形成“通道”，此时，如果H_2分子的振动方向刚好和“通道”方向一致，就形成了一次“跳跃”，从而完成

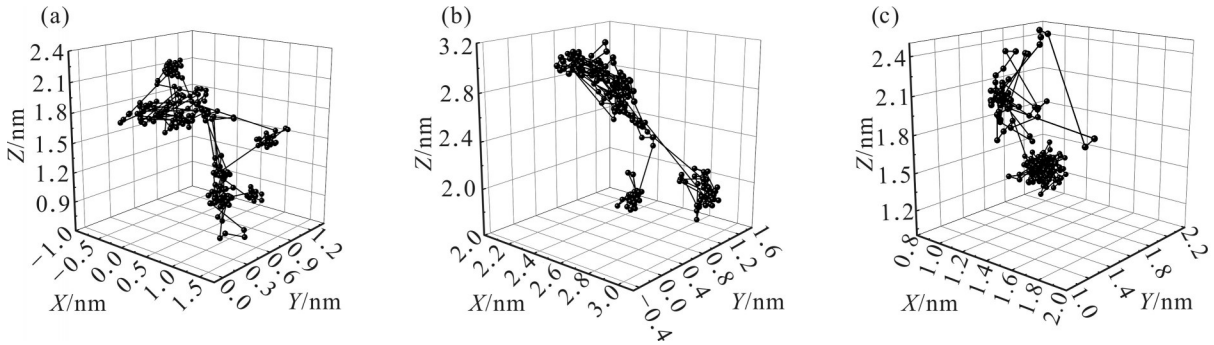


Fig. 9 Three-dimensional diffusion trajectory of hydrogen for MXD6/PA6 composites: (a) PA6; (b) 20%MXD6/PA6; (c) 40%MXD6/PA6

Tab. 5 Hydrogen permeability coefficients of different MXD6/PA6 composite systems

Polymers		PA6	20%MXD6/PA6	40%MXD6/PA6
Permeability coefficient /($cm^3 \cdot cm \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$)	Experimental	7.523×10^{-15}	4.888×10^{-15}	2.880×10^{-15}
	Reduction compared to PA6/%	0	35.03	61.72
	Simulation	11.36×10^{-13}	6.42×10^{-13}	4.05×10^{-13}
	Reduction compared to PA6/%	0	43.49	64.35

Tab. 6 Test data for different polymers derived from DSC curves

Polymers	PA6	20%MXD6/PA6	40%MXD6/PA6
T_m/℃	220.84	218.75	217.58/231.26
ΔH_m/($J \cdot g^{-1}$)	56.36	54.65	53.25
Crystallinity/%	24.50	23.76	23.15

扩散。从Fig.9可以更直观地看出H_2分子的扩散细节，即“瞬时跳跃+长时振动”，这种扩散现象也被称为空间跳跃扩散理论[13, 18]。根据H_2在3种聚合物中的运动轨迹图，发现H_2在PA6中的运动主要表现为在空穴间的跳跃，当聚合物中加入质量分数20%与40%的MXD6时，H_2分子在复合材料中的跳跃次数明显降低，表现为绝大部分时间的小范围振动。

2.5 渗透系数

在15 ℃进行氢渗透测试，将试验数据与仿真数据列于Tab.5，根据表中数据发现，模拟的渗透系数和试验数据之间存在误差，这可能是因为现实中PA6及MXD6的分子量可达数万甚至数十万[3]，而本文模拟的晶胞远远没有达到要求，故而试验与模拟的渗透系数存在误差；且实际的PA6是一种结晶聚合物[19]，其内部分为无法进行扩散和渗透的结晶区及可供气体分子跃迁的无定形区，而模拟构建的是无定形晶胞，导致实际的渗透系数值小于模拟值；此外，在制备过程中，材料中可能残留的相容剂也会对结果产生影响。

根据Tab.5发现，渗透系数的模拟值和试验值的变化趋势基本一致，随着MXD6含量增加，渗透系数降低，材料的氢气阻隔性能增加。当PA6中含20%的MXD6时，试验的渗透系数降低了35.03%，仿真结果降低了43.49%；当MXD6质量分数增加到40%时，试验的渗透系数降低了61.72%，仿真结果降低了64.35%。导致这一现象的原因可能是MXD6的加入进一步延长了氢分子的运动路径，并减小了晶胞中的自由体积，从而使得渗透系数降低，氢阻隔性能增加。

观察表中数据发现，使用MS仿真模拟氢气在尼龙6改性内胆材料中的渗透行为和实验结果虽有一定的误差，但是却能较好地反映出各个改性材料的变化趋势，相比于实验，其操作简单便捷，能节约大量成本，表明MS模拟IV型储氢瓶尼龙6改性内胆材料氢渗透行为具有可行性。

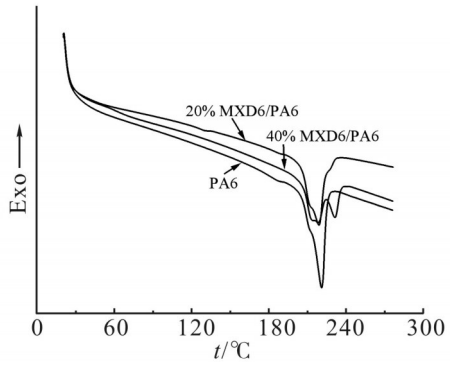


Fig. 10 DSC melt curves for different specimens

2.6 结晶度测试

Fig.10为不同MXD6/PA6复合材料的DSC升温曲线。其熔点(T_m)、熔融焓及结晶度统计于Tab.6中。根据Fig.10可以发现，随着MXD6含量增加，共混物的DSC曲线逐渐出现2个熔融峰，这是因为随着MXD6含量增加，共混物中逐渐出现2种晶相，即PA6与MXD6晶相，Tab.6中40%MXD6/PA6所对应的217.58/231.26 ℃为这2种晶相的熔点温度，因此，在MXD6的作用下，PA6的熔点由220.84 ℃降

低为217.58 ℃。聚合物的熔融焓随着MXD6的增加也出现减小的趋势，根据式(7)可以得到不同共混物的结晶度，由此得到结晶度随着MXD6含量的增大逐渐减小。

3　结论

本文通过MS模拟计算了不同MXD6/PA6复合材料的自由体积分数、溶解度系数、扩散系数、渗透系数，并制备了相关复合材料进行结晶度测试和氢渗透试验。根据模拟结果与试验结果得到以下结论。

（1）随着MXD6含量的增大，自由体积分数逐渐减小，表明MXD6的加入在一定程度上抑制了自由体积的增大，且随着康诺利半径增大，自由体积分数逐渐减小。

（2）随着MXD6含量的增大，PA6的结晶度从24.50%降低到23.15%，共混物的DSC曲线逐渐出现2个熔融峰，且在MXD6的作用下PA6的熔点由220.84 ℃降低为217.58 ℃。

（3）通过对比分析氢渗透试验与模拟的结果，发现渗透系数的模拟值与实验值变化趋势基本一致，验证了分子动力学模拟预测改性PA6材料氢阻隔性能的可行性。

（4）通过对比分析氢渗透试验与模拟的结果，得到了一种高阻隔性的Ⅳ型储氢瓶MXD6/PA6内胆材料，其中当PA6复合材料中MXD6的质量分数达到40%时，氢渗透系数较PA6降低了61.72%，氢阻隔性能较好。

参考文献：

[1] Sun Y, Lv H, Zhou W, *et al*. Research on hydrogen permeability of polyamide 6 as the liner material for type Ⅳ hydrogen storage tank[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45: 24980-24990.

[2] Zheng J, Liu X, Xu P, *et al*. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 1048-1057.

[3] Fang Q, Ji D. Molecular simulation of hydrogen permeation behavior in liner polymer materials of type Ⅳ hydrogen storage vessels[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 106302.

[4] Su Y, Lv H, Zhou W, *et al*. Review of the hydrogen permeability of the liner material of type IV on-board hydrogen storage tank [J]. World Electric Vehicle Journal, 2021, 12: 130.

[5] Yersak T A, Baker D R, Yanagisawa Y, *et al*. Predictive model for depressurization- induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 48: 28910-28917.

[6] 熊耀强, 吴平, 赵建平. Ⅳ型储氢气瓶内衬材料的氢渗透行为分子动力学模拟[J]. 压力容器, 2023, 40(7): 19-28.
Xiong Y Q, Wu P, Zhao J P. Molecular dynamics simulations on hydrogen permeation of modified polymer liner for type IV storage vessels[J]. Pressure Vessel Technology, 2023, 40(7):19-28.

[7] Zhao J, Wang X, Yang Q, *et al*. Molecular dynamics simulation of H_2 in amorphous polyethylene system: H_2 diffusion in various PE matrices and bubbling during rapid depressurization[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47: 39572-39585.

[8] Neogi P. Diffusion in polymers[J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 1968, 135: 93-102.

[9] Percec V, Pugh C. Comprehensive polymer science and supplements[J]. Comprehensive Polymer Science & Supplements, 1989: 531-551.

[10] 赵保峭, 薄柯, 古纯霖, 等. 车载Ⅳ型储氢气瓶塑料内胆材料氢渗透特性研究[J]. 中国特种设备安全, 2022, 38(7): 1-5.
Zhao B D, Bo K, Gu C L, *et al*. Analysis of hydrogen permeation characteristics of plastic liner of type IV hydrogen storage cylinder on vehicles[J]. China Special Equipment Safety, 2022, 38(7): 1-5.

[11] Duncan B C, Urquhart J M, Roberts S. Review of measurement and modelling of permeation and diffusion in polymers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 5: 1774.

[12] Sun B, Lu L, Zhu Y. Molecular dynamics simulation on the diffusion of flavor, O_2 and H_2O molecules in LDPE film[J]. Materials, 2019, 12: 3515.

[13] 席彤彤, 张书槐, 李幸围, 等. 氮气在溴化丁基橡胶中渗透行为的分子模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 115-122.
Xi T T, Zhang S H, Li X W, *et al*. Molecular simulation of nitrogen permeation behavior in bromobutyl rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(1): 115-122.

[14] 张艳芳, 杜泓志, 李后英, 等. 采用分子动力学模拟技术研究聚乙烯/脲醛树脂复合材料中水分的扩散[J]. 绝缘材料, 2020, 53 (9): 37-41.
Zhang Y F, Du H Z, Li H Y, *et al*. Study on moisture diffusion in polyethylene/poly(urea- formaldehyde) composites by molecular dynamics simulation[J]. Insulating Materials, 2020, 53(9): 37-41.

[15] Bondi A. Van Der Waals volumes and radii[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1964, 68: 441-451.

[16] 童彬, 王丽, 胡佳慧, 等. 不同温湿度下乙烯在纤维素中扩散行为的分子模拟[J]. 保鲜与加工, 2021, 21(11): 102-106.
Tong B, Wang L, Hu J H, *et al*. Molecular simulation of ethylene diffusion in cellulose at different temperature and humidity[J]. Storage and Process, 2021, 21(11): 102-106.

[17] 鲁相, 陈循, 汪亚顺, 等. 气体在无定型聚异戊二烯中扩散的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2016, 32(10): 2523-2530.
Lu X, Chen X, Wang Y S, *et al*. Molecular dynamics simulation of gas transport in amorphous polyisoprene[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(10): 2523-2530.

[18] 李永青. Ⅳ型储氢瓶内胆材料HDPE/MMT阻隔性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
Li Y Q. Study on the barrier properties of HDPE/MMT as liner material for type Ⅳ hydrogen storage vessel[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.

[19] 郑智元. 压力容器用聚乙烯/碳纤维复合材料界面设计及其渗漏性能分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
Zheng Z Y. Interface design and leakage performance analysis of polyethylene/carbon fiber composite materials for pressure vessels[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.

Molecular Simulation of Hydrogen Permeation Behaviour of Modified Nylon 6 Liner Materials for Type IV Hydrogen Storage Cylinders

Hang Zhang[1], Simei Ma[2], Mingfa Ren[3,4,5]

(*1. School of Mechanics and Aerospace Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Liaoning Huanghai Laboratory, Dalian 116024, China; 3. School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 4. Key Laboratory of High-Performance Precision Manufacturing, Dalian 116024, China; 5. Key Laboratory of High-Performance Manufacturing for Advanced Composite Materials, Dalian 116024, China*)

ABSTRACT: Due to the flammable and explosive nature of hydrogen, the hydrogen barrier property of the liner material of type IV hydrogen storage cylinder is particularly important. In this paper, the free volume, solubility coefficient, diffusion coefficient and permeability coefficient of nylon 6 (PA6) liner and its modified materials were simulated by molecular dynamics, and PA6 modified materials were prepared by combining nylon 6 with polyhexanediyl-m-toluidine(MXD6), which were investigated and verified by crystallinity and hydrogen permeation tests. The results show that the free volume fraction and the crystallinity of PA6 gradually decrease with the increase of MXD6 content in PA6, and the melting point of PA6 decreases from 220.84 ℃ to 217.58 ℃ under the effect of MXD6. Combined with results of the hydrogen permeation test and simulation, it is found that the changing trend of permeability coefficient is basically the same, which verifies the feasibility of molecular simulation to predict the hydrogen barrier performance of the modified nylon 6 inner liner material of type IV hydrogen storage cylinder, and when the mass fraction of MXD6 reaches 40%, the hydrogen permeability coefficient at this time is reduced by 61.72% compared with that of pure PA6, which indicates that the hydrogen barrier performance at this time is good.

Keywords: molecular dynamics; nylon 6; polyhexanediyl-m-toluidine; hydrogen barrier performance