研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

湿度环境下Ⅳ型储氢气瓶PA6内胆氢渗透及力学性能研究

董楚峰[1,2]，李介普[1,2]，刘易涛[2]，李岩[1]，韩武林[3]，李翔[2]

（[1]中国石油大学（北京）机械与储运工程学院，北京 102249；[2]国家市场监督管理总局重点实验室（氢能储运装备安全），北京 100029；[3]北京海德利森科技有限公司，北京 102627）

摘要： Ⅳ型储氢气瓶内胆在服役中难免受到湿度影响。为阐明湿度环境下聚酰胺6（PA6）的氢渗透与力学性能变化规律，采用压差法测试了RH45%环境下PA6在288~358 K、15~87.5 MPa下的氢渗透、扩散和溶解度系数，并通过拉伸测试对比了真空干燥试样和RH90%饱和处理试样的抗拉强度和拉伸断裂标称应变。结果表明，RH45%下PA6的氢渗透和扩散系数随温度升高而增大、随压力升高而减小，溶解度系数受温压影响较小，渗透过程以扩散控制为主。与真空干燥试样相比，RH90%饱和处理试样的抗拉强度降低约13.8%，拉伸断裂标称应变增加约344%。湿度降低PA6氢渗透的温度敏感性，而强度下降与延展性剧增可能增加内胆在高压氢环境下发生屈曲甚至脱粘的风险。研究可为多因素耦合环境下内胆安全评估提供实验依据。

关键词： Ⅳ型储氢气瓶；聚酰胺6；氢；渗透；扩散；湿度

中图分类号： TK 91　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-14

Study on hydrogen permeability and mechanical properties of PA6 liner for type IV hydrogen storage cylinder under humid conditions

DONG Chufeng[1,2], LI Jiepu[1,2], LIU Yitao[2], LI Yan[1], HAN Wulin[3], LI Xiang[2]

([1]*College of Mechanical and Transportation Engineering, China University of Petroleum, Beijing* 102249, *China*; [2]*Key Laboratory of Safety of Hydrogen Energy Storage and Transportation Equipment, State Administration for Market Regulation, Beijing* 100029, *China*; [3]*Hydrosys (Beijing) Technology Co., Ltd., Beijing* 102627, *China*)

Abstract: The liner of a type IV hydrogen storage cylinder is inevitably exposed to humid environments during service. To clarify the effects of humidity on the hydrogen permeation and mechanical properties of polyamide 6 (PA6), the hydrogen permeability, diffusion, and solubility coefficients of PA6 were measured using the differential pressure method at temperatures of 288 – 358 K and pressures of 15 – 87.5 MPa under RH45%. In addition, tensile tests were conducted to compare the tensile strength and nominal tensile strain at break of vacuum-dried specimens with those of specimens conditioned to saturation at RH90%. The results show that, under RH45%, the hydrogen permeability and diffusion coefficients increase with increasing temperature but decrease with increasing pressure. In contrast, the solubility coefficient is only weakly affected by temperature and pressure, indicating that hydrogen permeation is primarily diffusion-controlled. Compared with the vacuum-dried specimens, the specimens saturated

收稿日期： 2026-06-12　　**修回日期：** 2026-08-23

通信作者： 李岩（1988—），男，博士，副教授，heartonelee@cup.edu.cn；李翔（1980—），男，博士，研究员，lixiang@csei.org.cn

第一作者： 董楚峰（1999—），男，博士研究生，dcf160905@163.com

基金项目： 国家市场监督管理总局重点实验室（氢能储运装备安全）开放基金项目（QNCYZBAQ-2025-003）；湖南省自然科学基金项目（2023JJ30249）

引用本文： 董楚峰, 李介普, 刘易涛, 李岩, 韩武林, 李翔. 湿度环境下Ⅳ型储氢气瓶PA6内胆氢渗透及力学性能研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-14

Citation: DONG Chufeng, LI Jiepu, LIU Yitao, LI Yan, HAN Wulin, LI Xiang. Study on hydrogen permeability and mechanical properties of PA6 liner for type IV hydrogen storage cylinder under humid conditions[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-14

at RH90% exhibit an approximately 13.8% reduction in tensile strength and a 344% increase in nominal tensile strain at break. Humidity reduces the temperature sensitivity of hydrogen permeation in PA6, while the decrease in strength and substantial increase in ductility may increase the risk of liner buckling and even interfacial debonding under high-pressure hydrogen conditions. These findings provide an experimental basis for the safety assessment of type IV hydrogen storage cylinder liners under coupled multifactor service conditions.

Keywords: type IV hydrogen storage cylinder; polyamide 6; hydrogen; permeation; diffusion; humidity

引 言

在全球能源转型和交通领域低碳化发展的背景下，氢能因具有清洁、高效和来源多样等特点，被认为是实现交通领域深度脱碳的重要二次能源之一[1-2]。氢燃料电池汽车（hydrogen fuel cell vehicle, HFCV）的快速发展对车载储氢系统的储氢密度、轻量化水平和长期服役可靠性提出了更高要求。为满足车辆续航需求，车载储氢系统通常采用35 MPa或70 MPa的高压储氢方式，这推动了储氢气瓶由金属内胆纤维缠绕结构的Ⅲ型瓶向聚合物内胆纤维缠绕结构的Ⅳ型瓶发展[3-5]。IV型储氢气瓶主要由承担氢气阻隔功能的聚合物内胆和承受结构载荷的碳纤维复合材料缠绕层组成，具有质量储氢密度高、轻量化潜力大和疲劳性能良好等优势，是目前车载高压储氢的重要技术路线[6]。高密度聚乙烯（HDPE）和聚酰胺（PA）是常用的聚合物内胆材料[7-8]。其中，PA6兼具较高的机械强度和良好的气体阻隔性能，在Ⅳ型储氢气瓶内胆领域具有较大的应用潜力[9]。

在技术路线逐渐明晰的背景下，内胆材料在真实服役条件下的性能表现成为新的关注焦点。聚合物内胆并非完全不透氢。在高压氢长期充放循环过程中，氢分子会不断溶解并扩散进入聚合物内胆[10]。快速泄压时，已溶解的氢气可能因外部压力骤降而形成过饱和状态并析出，从而诱发局部鼓泡等损伤[11]；与此同时，内胆与复合材料层之间的压力失衡还可能导致内胆发生屈曲甚至界面脱粘[12]。这些损伤均会降低储氢气瓶的长期安全性和服役可靠性[13]。因此，内胆材料不仅需要保持较低的氢渗透率，还应在复杂服役环境下维持足够的机械完整性。对于PA6而言，这一问题尤为突出。PA6分子链中含有大量强极性酰胺基团（－CO－NH－），这些基团能够形成较强的分子间氢键，在赋予材料较高强度的同时，也使PA6表现出明显的吸湿性[14-15]。服役环境中的水分子可与酰胺基团形成氢键并逐渐进入聚合物网络，其吸收和迁移过程会改变PA6分子链间作用及自由体积状态，进而影响氢分子的传输行为[16]。因此，环境湿度可能成为影响PA6内胆氢阻隔性能和机械稳定性的重要服役因素。

已有研究表明，水分对PA6性能的影响具有明显的多重性。在23℃、RH50%条件下，PA6的平衡吸湿率约为2.5%，而在RH100%条件下可达到约9%[17]。吸湿后，水分子会削弱PA6分子链间原有的氢键作用并产生塑化效应，使分子链运动能力增强，进而降低玻璃化转变温度、弹性模量和屈服强度[18]。相关研究发现，在20℃饱和吸水条件下，PA6的弹性模量可降低约80%，其弹性模量和屈服强度均随湿度升高而明显下降[19]。与力学性能的劣化相比，湿度对氢传输行为的作用更加复杂。Dong等人[15]结合高压氢渗透试验和分子动力学模拟研究了PA6在不同含水状态下的氢传输行为，发现真空干燥PA6的氢渗透系数较吸湿样品提高约112%，其扩散系数和溶解度系数分别提高约54%和37%。模拟结果表明，进入PA6内部的水分子可占据部分自由体积并改变氢分子的有效传输空间，从而抑制氢气在材料中的渗透。由此可见，湿度一方面可能通过塑化作用降低PA6的强度和刚度，另一方面又可能通过改变自由体积和氢分子传输通道降低氢渗透。这意味着，湿度对PA6内胆服役性能的影响不能仅从单一的氢阻隔性能或力学性能进行评价，而需要同时考虑两者的变化及其对内胆安全性的综合影响。

尽管已有研究表明PA6的含水状态会显著影响其氢传输和力学性能，但现有研究多集中于干燥与吸湿状态之间的性能对比，对于吸湿引起的微观结构变化及其与宏观力学响应之间的联系仍缺乏系统认识。同时，在确定湿度背景下，温度和高压氢压力如何进一步影响PA6的氢渗透、扩散和溶解过程，相关实验数据仍较有限。对于Ⅳ型储氢气瓶而言，PA6内胆在实际服役过程中同时受到环境湿度、温度变化和高压氢载荷的共同作用，仅依据干

燥状态或单一温压条件下获得的材料参数，难以充分反映其实际服役性能。因此，有必要从微观结构、力学性能和氢传输行为多个层面进一步研究湿度对PA6服役性能的影响，并明确湿度背景下温度和压力对氢传输过程的作用规律。

基于此，结合前期不同湿度状态下PA6氢渗透性能的研究结果，选取真空干燥和RH90%饱和处理试样，通过SEM表征和拉伸试验分析湿度对PA6微观形貌及力学性能的影响；在此基础上，选取具有代表性的RH45%作为固定湿度条件，采用压差法测试PA6在288～358 K和15～87.5 MPa范围内的氢渗透性能，获得不同温度和压力下的氢渗透系数、扩散系数和溶解度系数，并分析其温压响应规律。通过微观形貌、力学性能和氢传输行为的综合分析，进一步明确湿度环境下PA6内胆材料的性能演变特征，为Ⅳ型储氢气瓶在复杂服役环境下的材料评价和安全设计提供实验依据。

1 实验材料和方法

1.1 试样制备

试验所用PA6材料由国内某Ⅳ型储氢气瓶生产企业提供，试样取自工业级内胆注塑制品壁厚部位。该材料为注塑级聚酰胺6，其主要技术参数如下：干态密度约为1.06 g/cm^3；23℃、RH50%条件下的平衡吸湿率约为2.5%，饱和吸水率约为7%；热学性能方面，维卡软化温度约为209℃，熔融温度约为234℃，玻璃化转变温度约为33℃，热变形温度在1.8 MPa载荷下约为55℃，在0.45 MPa载荷下约为100℃。氢渗透测试试样依据GB/T 42610-2023标准[20]，使用直径为(78 ± 1) mm的圆片试样(如图1左图)，试样与氢气接触区域直径不小于25 mm，试样厚度与内胆壁厚一致。拉伸测试试样则参照GB/T 1040.2-2022标准中B型骨棒试样要求制备(如图1右图)，其长度为150 mm、宽度为20 mm，厚度同样取自内胆壁厚[21]。所有试样首先使用角向磨光机从注塑成型的内胆焊缝两侧截取，再通过水刀切割机精确加工出所需试样，包括用于氢渗透测试的圆片试样和用于力学拉伸测试的骨棒试样。最后经砂纸打磨去除表面污物并清除棱角毛刺后备用[22]。

将所需PA6试样置于恒温恒湿环境箱中进行湿度调节，直至达到湿度饱和状态；另将试样放入真空干燥箱中，设置温度为338 K、真空度为-0.08 MPa，进行干燥处理直至达到充分干燥状态。采用电子天平每隔24 h对试样称重一次，当相邻两次称重的重量变化小于试样重量的0.1%时，即判定试样已达到湿度饱和或充分干燥状态[15]。

1.2 氢渗透试验装置及方法

氢渗透测试采用压差法，又称高压氢气渗透试验法(HPHP法)[23]。试验装置及工装示意图分别如图2和图3所示，该装置可在工作压力0.1~99 MPa、工作温度233~373 K范围内开展聚合物材料的氢气渗透测试。该装置各关键元器件性能误差对试验结果的影响可忽略不计，由此可保障氢渗透试验结果的可靠性。具体试验流程如下：(1)试验前，在高压腔体和低压腔体内安装O型橡胶密封圈，随后依次放入支撑垫片、PA6圆片试样、金属筛网及烧结金属支撑件；(2)通过螺栓将高压腔体与低压腔体紧固，确保渗透装置主体密封良好；(3)根据试验预定的环境条件，调节环境箱的温度与相对湿度，保温保湿1 h后开始试验；(4)采用真空泵对低压侧抽真空至指定真空度；(5)对高压侧进气管路及高压腔体依次进行氮气吹扫和氢气置换；(6)开启氢气瓶手动阀，启动增压泵，控制系统将高压侧压力升至试验压力；(7)利用高精度真空规实时测量并记录低压侧集气腔体内的压力变化，待压力变化稳定后

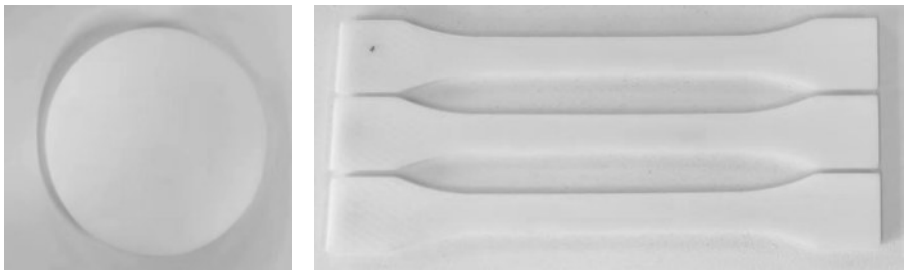


图1 PA6试样示意图(左图为氢渗透测试圆片试样；右图为拉伸测试骨棒试样)

Fig.1 Schematic of the PA6 samples: disc-shaped sample for hydrogen permeation test (left) and dumbbell-shaped sample for tensile test (right)

停止试验[22]。

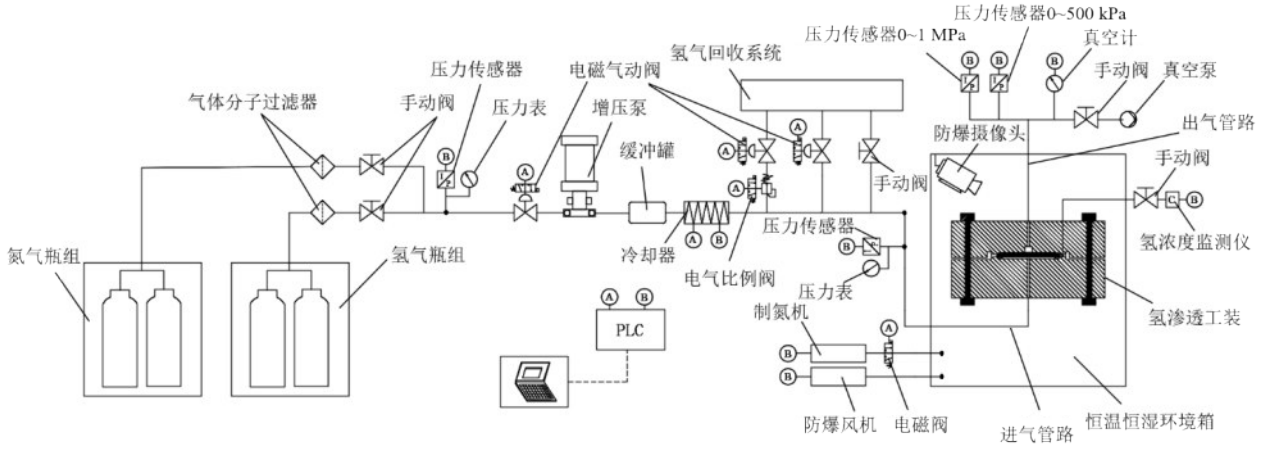


图2　氢渗透试验装置示意图

Fig.2　Schematic diagram of the hydrogen permeation test apparatus

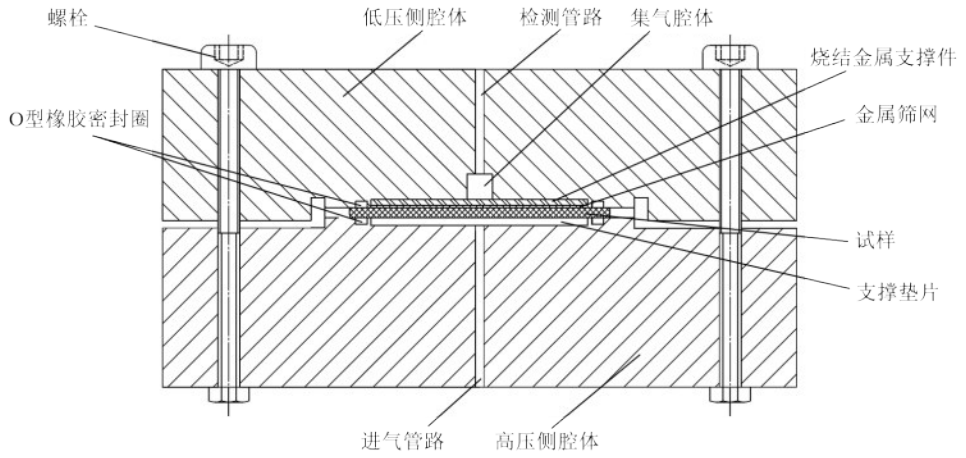


图3　氢渗透工装示意图

Fig.3　Schematic diagram of the hydrogen permeation test fixture

1.3　氢渗透试验结果分析方法

参考GB/T 42610-2023[20]，材料的氢渗透系数可由下式计算求得：

$$P_e = \frac{\Delta p}{\Delta t} \times \frac{V}{s} \times \frac{T_0}{P_0 T} \times \frac{d}{(p_1 - p_2)} \tag{1}$$

式中，P_e为材料的氢渗透系数，$cm^3 \cdot cm/(cm^2 \cdot s \cdot Pa)$；$\Delta p/\Delta t$为稳态渗透时，低压侧气体压力变化速率，Pa/s；$V$为低压室体积，$cm^3$；$s$为试样的有效测试面积，$cm^2$；$T_0$为标准状况下的温度（273.15 K）；$P_0$为标准状况下的压力（$1.0133 \times 10^5$ Pa）；T为试验温度，K；d为试样厚度，cm；$p_1 - p_2$为试样两侧压力差，Pa。

根据时间滞后法测定氢气在材料中的扩散系数，计算公式如下：

$$D = \frac{d^2}{6\theta} \tag{2}$$

式中，D为扩散系数，cm^2/s；d为试样厚度，cm；θ为滞后时间，该值通过压力-时间曲线稳态线性区域外推得出，s。

根据溶解-扩散模型，渗透系数等于扩散系数与溶解度系数的乘积，故可通过公式计算出气体在材料中的溶解度系数S，$cm^3/(cm^2 \cdot cm \cdot Pa)$。

$$S = \frac{P_e}{D} \tag{3}$$

氢渗透过程可划分为初始的非稳态阶段与随后的稳态阶段。进入稳态阶段后，至少每隔30分钟采集一次数据，当连续五次测量所得的压力变化率偏差不超过±5%时，即可判定氢气在材料内部的渗透已达到稳定状态，此时可终止试验[24]。以358 K、87.5 MPa的氢渗透试验为例，图4为氢渗透试验过

程中低压侧集气腔体内压力随时间的变化情况。

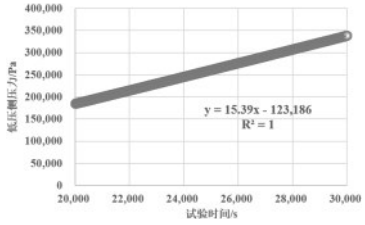
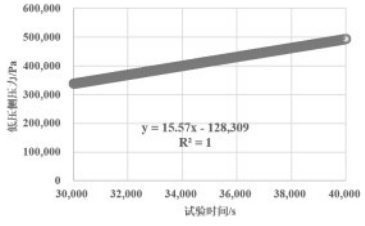
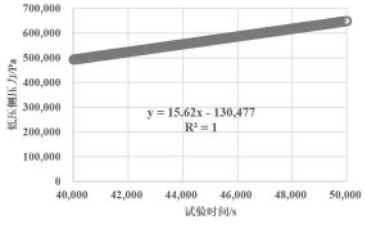
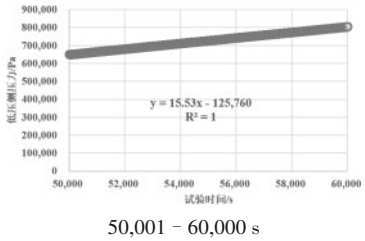
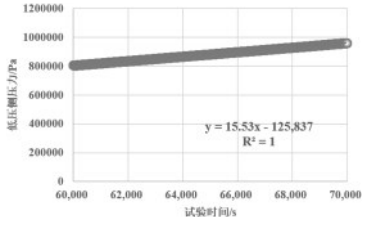
在稳态渗透阶段，提取等时间间隔的连续五段渗透数据，用于求解关键氢渗透参数。所选时间间隔需适中，以确保参数计算的准确性。对每段数据分别进行线性拟合，所得拟合直线的斜率对应$\Delta p/\Delta t$，截距对应滞后时间。已知低压侧集气腔体容积为7.8 cm^3，试件有效渗透面积为12.566 cm^2，厚度为0.328 cm[24]。依据前述方程，即可计算出PA6试样在358 K、87.5 MPa条件下的氢渗透系数、扩散系数和溶解度系数，详细数据见表1。

1.4 微观形貌表征

为分析湿度对PA6微观结构的影响，采用德国

表1 PA6在试验温度358 K、试验压力87.5 MPa时的氢渗透试验数据

Table 1 Hydrogen permeation test data of PA6 at 358 K and 87.5 MPa

不同时间段的数据拟合图	$\Delta p/\Delta t$/(Pa/s)	滞后时间/s	氢渗透系数/(cm^3·cm/(cm^2·s·Pa))	扩散系数/(cm^2/s)	溶解度系数/(cm^3/(cm^2·cm·Pa))
 20,000 – 30,000 s	15.39	8005.85	2.69×10^{-13}	2.24×10^{-6}	1.20×10^{-7}
 30,001 – 40,000 s	15.57	8240.78	2.73×10^{-13}	2.18×10^{-6}	1.25×10^{-7}
 40,001 – 50,000 s	15.62	8351.60	2.74×10^{-13}	2.19×10^{-6}	1.25×10^{-7}
 50,001 – 60,000 s	15.53	8098.40	2.72×10^{-13}	2.21×10^{-6}	1.23×10^{-7}
 60,001 – 70,000 s	15.53	8103.36	2.72×10^{-13}	2.21×10^{-6}	1.23×10^{-7}
平均值	/	/	2.72×10^{-13}	2.21×10^{-6}	1.23×10^{-7}

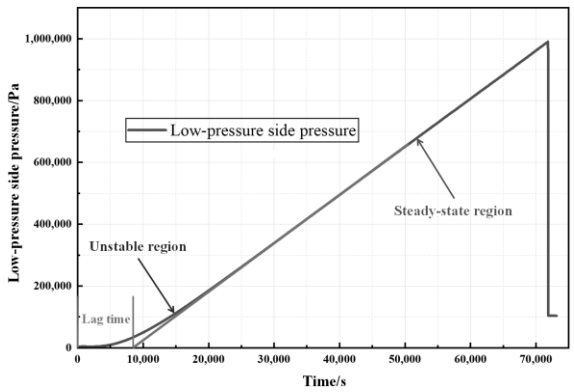


图4　358 K、87.5 MPa条件下氢渗透试验低压侧集气腔体内压力随时间变化曲线

Fig.4　Pressure variation with time in the low-pressure side gas collection chamber during hydrogen permeation test at 358 K and 87.5 MPa

Zeiss Sigma 300型扫描电子显微镜(SEM)对干燥和湿润状态下PA6试样的横截面形貌进行形貌观测。为保证不同处理状态试样间具有良好的可比性,均从试样中心区域截取约10 × 10 mm的样品,并沿水平方向切开,将新形成的横截面作为观察面。由于PA6为不导电高分子材料,为降低电子束辐照导致的表面荷电效应,测试前对截面进行喷金处理。SEM观察时加速电压设定为20 kV,分别在100~2000倍放大倍率下对试样横截面进行成像,获得由整体形貌至局部微观特征的多尺度图像[24]。

1.5　拉伸试验

尽管复合材料缠绕层主要承受结构载荷,但内胆材料长期服役于湿度和温压交变的复杂环境中。氢循环载荷的持续累积可能引发材料微观结构发生不可逆变化,通常表现为褶皱、鼓泡或屈曲等损伤形式加速出现,进而削弱内胆的密封性能,严重时甚至导致氢气泄漏失效[25]。为探究干燥和湿润状态对PA6材料力学性能的影响,分别选取经真空干燥处理和RH90%饱和处理的PA6试样开展力学性能测试。测试采用GWT4503型万能试验机,重点考察试样的抗拉强度和拉伸断裂标称应变,以评价不同湿度环境下PA6材料的性能退化程度。试验在常温下进行,拉伸速率为1 mm/min[26]。

2　结果与讨论

为明确湿度对PA6氢渗透行为的影响程度,团队在前期工作中选取经真空干燥处理以及在RH35%、RH45%和RH90%三种相对湿度条件下饱和处理的PA6试样,在288 K、70 MPa条件下开展了氢渗透对比试验[15]。结果表明,真空干燥试样的氢渗透、扩散和溶解度系数分别为1.72×10^{-14} $cm^3 \cdot cm/(cm^2 \cdot s \cdot Pa)$、$2.19 \times 10^{-7}$ cm^2/s和7.85×10^{-8} $cm^3/(cm^2 \cdot cm \cdot Pa)$;三种湿态试样相应参数分别集中于$(8.1 \pm 0.3) \times 10^{-15}$ $cm^3 \cdot cm/(cm^2 \cdot s \cdot Pa)$、$(1.42 \pm 0.06) \times 10^{-7}$ cm^2/s和$(5.75 \pm 0.1) \times 10^{-8}$ $cm^3/(cm^2 \cdot cm \cdot Pa)$附近,且在所测试的三种湿度水平下未表现出明显差异[15]。与湿态试样的平均值相比,真空干燥状态下PA6的氢渗透、扩散和溶解度系数分别提高约112%、54%和37%。上述结果表明,在288 K、70 MPa条件下,由干燥状态向吸湿状态转变可显著抑制PA6中的氢传输,而在RH35%~RH90%的试验范围内,不同湿态试样之间的氢传输参数变化相对有限[15]。

2.1　不同湿度环境下PA6氢渗透前后的微观形貌演变

为进一步从微观结构角度分析干湿状态下PA6氢传输行为差异的形成原因,并考察湿度对高压氢作用后微观形貌演变的影响,选取真空干燥试样和RH90%饱和处理试样进行氢渗透试验前后的SEM表征。其中,选取RH90%状态主要是为了增大干、湿试样之间的含湿状态差异,从而更加清晰地辨识水分对PA6初始微观形貌及氢致孔洞形貌演变的影响。

图5给出了真空干燥和RH90%饱和处理PA6试样在氢渗透试验前后的SEM形貌。对比图5(a)和图5(b)可以看出,不同湿度状态下PA6的初始微观形貌存在一定差异。真空干燥PA6试样的横截面整体较为致密、均匀,表面相对平整,未观察到明显的孔洞等缺陷;经RH90%饱和处理后,PA6横截面的均匀性有所降低,高倍图像中可观察到较多细小的颗粒状和不规则形貌特征,表明水分进入PA6基体后对其局部微观结构产生了一定影响。PA6分子链中的极性酰胺基团易与水分子形成氢键,吸湿后原有链间氢键网络受到扰动,使非晶区链段活动能力增强,并伴随局部结构重排[16]。与此同时,进入非晶区的水分子可占据部分自由体积,并改变其分布和连通状态。因此,吸湿引起的链段塑化并不意味着氢分子可利用的有效传输空间同步增加。结合前期氢渗透结果可知,湿态PA6的扩散系数和溶解度系数均低于真空干燥试样,表明在当前试验条件下,水分对有效自由体积的占位以及对局部溶解环境的改变占据主导作用,从而同时抑制氢的扩散和

溶解，最终降低PA6的氢渗透能力[15]。

对比图5(a)和图5(c)可以发现，真空干燥PA6经历高压氢渗透试验后，其横截面形貌发生明显变化。与试验前较为均匀、致密的结构相比，试验后局部区域出现明显的团簇状氢致孔洞，表明高压氢的溶解、扩散及随后的泄压过程可诱发PA6内部微观孔洞损伤。在高压条件下，氢分子溶解并扩散进入PA6基体；当氢渗透试验结束并发生泄压时，若材料内部溶解氢的扩散逸出速率低于外部压力下降速率，则会形成局部内外压力差。当由此产生的局部应力超过聚合物基体的承载能力时，原有自由体积或微缺陷可能进一步扩展并形成可观察的氢致孔洞[11]。在持续或循环高压氢作用下，这类微观损伤还可能进一步发展为宏观鼓泡或裂纹[26]。类似的变化同样出现在RH90%饱和PA6中。由图5(b)和图5(d)可见，氢渗透试验前的RH90%饱和试样虽已表现出一定的微观形貌不均匀性，但尚未观察到明显的氢致孔洞。经历高压氢渗透及泄压后，试样局部区域形成了清晰可辨的团簇状氢致孔洞。

进一步比较图5(c)和图5(d)可以发现，两种状态下PA6均形成了氢致孔洞，但其局部形貌特征存在明显差异。真空干燥试样中的氢致孔洞整体形貌起伏相对较弱，而RH90%饱和试样中孔洞内部及其周围区域表现出更加明显的明暗变化和局部起伏，呈现出更为突出的立体形貌特征。该现象可能与吸湿产生的塑化作用有关。对于真空干燥PA6，较强的链间相互作用能够对孔洞周围基体的局部变形产生一定约束，因此孔洞形成后的局部形貌起伏相对较弱；而在RH90%饱和状态下，水分塑化增强了链段的活动能力，使孔洞壁及其邻近区域在局部压力作用下更易发生形变和结构调整，从而使氢致孔洞表现出更加明显的表面起伏和立体形貌特征。由此可见，湿度对PA6氢传输和局部结构响应具有不同的作用路径：水分占据部分有效自由体积可抑制氢的扩散和溶解，而吸湿塑化则可能改变高压氢泄压后孔洞的局部形貌演化。因此，湿度降低PA6氢渗透能力并不意味着其结构安全性同步提高，仍需结合宏观力学性能进行评价。

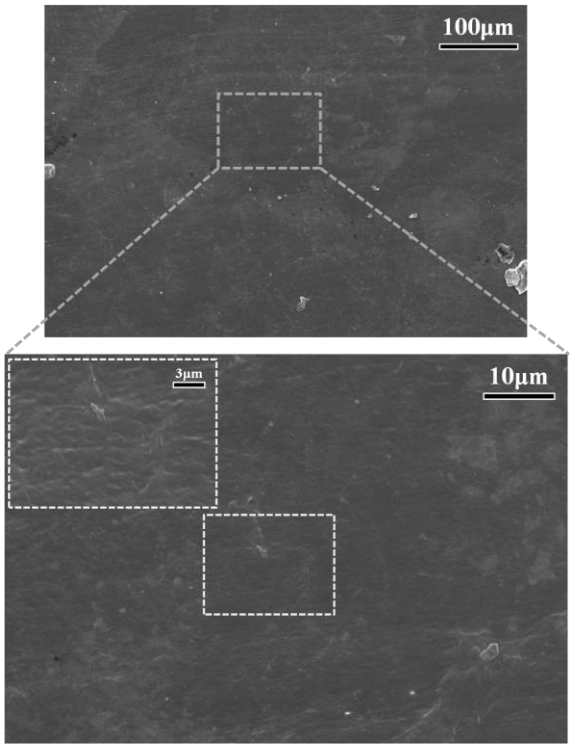
2.2 不同湿度环境对PA6材料力学性能的影响

基于上述微观形貌结果，为进一步评价吸湿对PA6宏观力学性能的影响，分别对真空干燥处理和RH90%饱和处理的PA6试样进行拉伸测试，试验结果如图6和图7所示，抗拉强度和拉伸断裂标称应变的具体数据见表2和表3。真空干燥处理试样的抗拉强度平均值为39.2 MPa，RH90%饱和处理试样的抗拉强度平均值为33.8 MPa，后者较前者降低约13.8%。与此同时，真空干燥处理试样的拉伸断裂标称应变平均值为36%，而RH90%饱和处理试样的拉伸断裂标称应变平均值高达160%，后者较前者增大约344%。结果表明，吸湿使PA6表现出明显的强度降低和延展性增强特征，与SEM中观察到的湿态PA6局部变形特征相一致。该变化与水分对PA6的塑化作用有关[27-28]。吸湿后分子链间相互作用减弱，链段运动及分子链滑移更易发生，使材料承载能力下降。同时，更充分的链段运动和构象调整提高了材料的塑性变形能力，最终表现为抗拉强度降低和拉伸断裂标称应变显著增加。

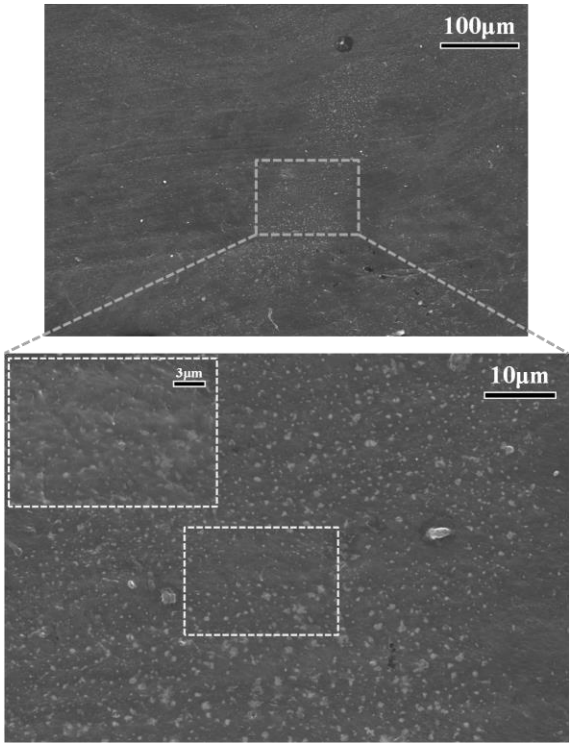
抗拉强度降低表明吸湿后PA6的材料级承载能力有所下降，而拉伸断裂标称应变的显著增加反映其延展性增强。对于受复合材料缠绕层约束的Ⅳ型储氢气瓶内胆，这种强度降低与变形能力增强的组合可能提高局部非均匀变形的敏感性，并在压力循环及快速泄压等工况下增加内胆失稳以及界面脱粘的潜在风险。因此，湿度对PA6服役性能的影响具有双重性，吸湿虽然有利于降低氢渗透，但同时会削弱材料的机械承载能力，评价PA6内胆的服役安全性时应综合考虑氢阻隔性能和机械完整性的变化。

2.3 RH45%下试验温度与压力对PA6材料氢渗透性能的影响

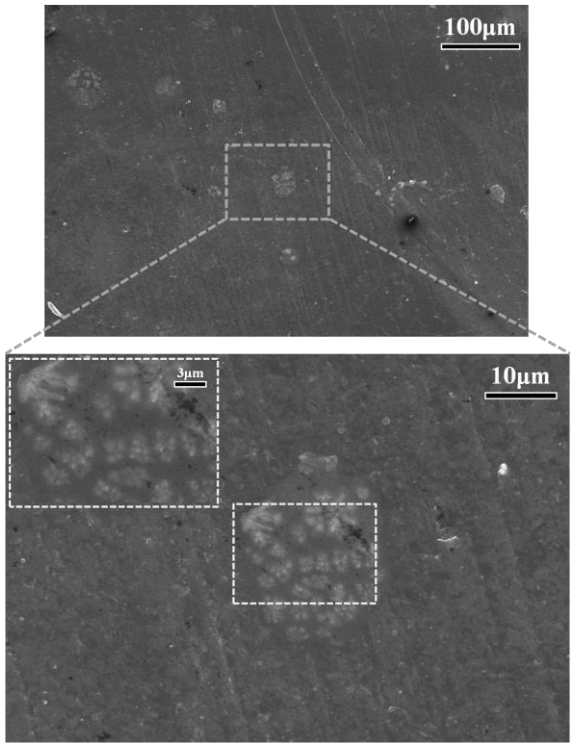
前期干湿状态氢渗透试验、SEM表征及拉伸试验分别从氢传输、微观形貌和宏观力学响应三个层面表明，湿度是影响PA6服役性能的重要环境因素。其中，结合前期氢渗透结果及已有研究可知，吸湿后水分对有效传输空间的占位及局部溶解环境的改变可能是PA6氢渗透能力降低的重要原因，而吸湿产生的塑化作用又会降低材料强度并提高其变形能力。然而，前期氢渗透研究主要是在288 K、70 MPa这一单一温度和压力条件下考察不同湿度状态的影响，尚不能反映湿度环境中温度和高压氢压力变化对PA6氢传输行为的进一步作用。对于Ⅳ型储氢气瓶内胆而言，实际服役过程中还同时经历温度变化和不同水平的高压氢载荷，因此有必要在确定湿度背景的基础上进一步研究温度和压力效应。考虑到前期试验中RH35%、RH45%和RH90%三种湿态PA6的氢传输参数未表现出明显



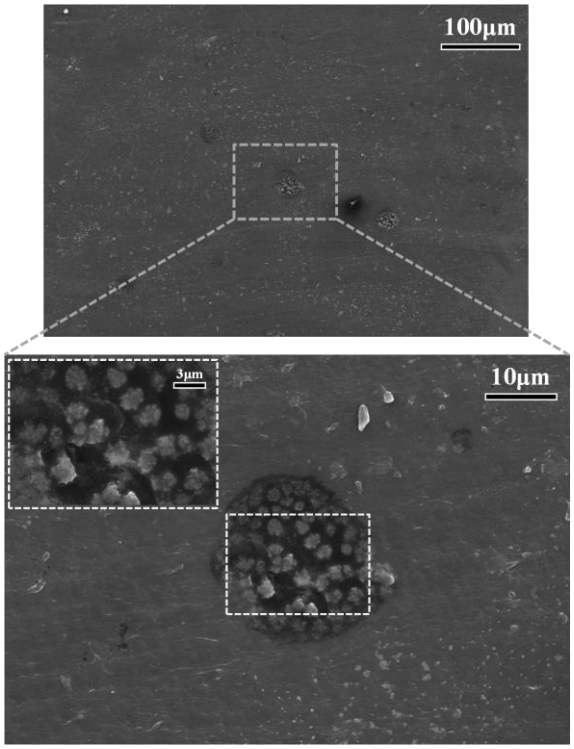
(a) 氢渗透试验前真空干燥PA6试样的SEM形貌



(b) 氢渗透试验前RH90%饱和处理PA6试样的SEM形貌



(c) 氢渗透试验后真空干燥PA6试样的SEM形貌



(d) 氢渗透试验后RH90%饱和处理PA6试样的SEM形貌

图5　不同湿度状态下PA6氢渗透试验前后的SEM形貌

Fig.5　SEM morphologies of PA6 before and after hydrogen permeation tests under different moisture states

表2 真空干燥处理与RH90%饱和处理试样的抗拉强度

Table 2 Tensile strength of samples under vacuum drying treatment and RH90% saturation treatment

试样状态	试样1	试样2	试样3	平均值
真空干燥处理	39 MPa	39.1 MPa	39.5 MPa	39.2 MPa
RH90%饱和处理	34.4 MPa	33.3 MPa	33.6 MPa	33.8 MPa

表3 真空干燥处理与RH90%饱和处理试样的拉伸断裂标称应变

Table 3 Nominal tensile strain at break of samples under vacuum drying treatment and RH90% saturation treatment

试样状态	试样1	试样2	试样3	平均值
真空干燥处理	37%	43%	28%	36%
RH90%饱和处理	156%	152%	173%	160%

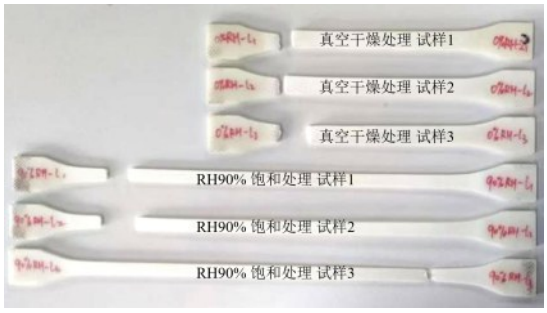


图6 PA6试样拉断后对比

Fig.6 Comparison of PA6 samples after tensile fracture

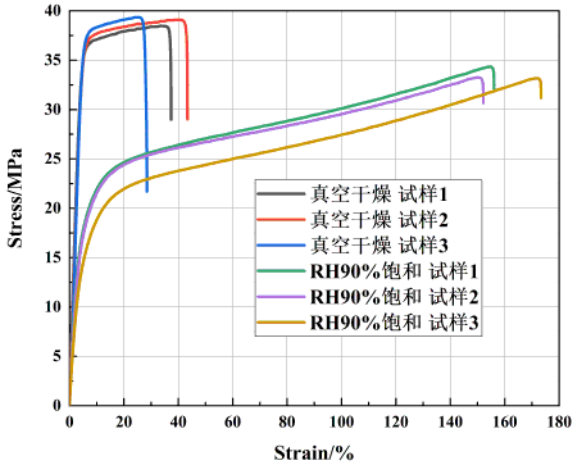


图7 PA6试样拉伸试验结果

Fig.7 Tensile test results of PA6 samples

差异，选取具有代表性的常规环境湿度（RH45%）作为固定湿度背景，将PA6圆片试样在该条件下调湿至吸湿平衡后，分别于288、328、358 K三个温度水平和15、43.75、87.5 MPa三个压力水平下开展氢渗透试验。不同试验条件下获得的氢渗透系数、扩散系数和溶解度系数分别汇总于表4、5和表6。

结果表明，在RH45%环境下，PA6的氢渗透系数随温度升高而显著增大，随压力升高而略有减小。在所有测试条件中，氢渗透系数的最大值出现在358 K、15 MPa环境下，为3.71×10^{-13} cm³·cm/(cm²·s·Pa)；最小值出现在288 K、87.5 MPa环境下，为7.91×10^{-15} cm³·cm/(cm²·s·Pa)，两者相差约47倍。扩散系数的变化规律与氢渗透系数相似，温度升高显著促进扩散，压力升高则抑制扩散。扩散系数的最大值出现在358 K、15 MPa环境下，为4.55×10^{-6} cm²/s；最小值出现在288 K、87.5 MPa环境下，为1.36×10^{-7} cm²/s，两者相差约33倍。相比渗透系数和扩散系数，溶解度系数的变化规律不够显著。溶解度系数的最大值出现在358 K、87.5 MPa环境下，为1.23×10^{-7} cm³/(cm²·cm·Pa)；最小值出现在288 K、15 MPa环境下，为4.22×10^{-8} cm³/(cm²·cm·Pa)。溶解度系数的最大值与最小值相差约3倍，明显小于氢渗透系数和扩散系数的变化幅度，表明溶解度系数对温度和压力的响应相对较弱。氢渗透系数与扩散系数表现出更为一致的变化规律，说明在

表4 不同试验条件下PA6材料的氢渗透系数P_e（cm³·cm/(cm²·s·Pa)）

Table 4 Hydrogen permeability coefficient of PA6 under different test conditions

试验压力 试验温度	15 MPa	43.75 MPa	87.5 MPa
288 K	1.36×10^{-14}	1.16×10^{-14}	7.91×10^{-15}
328 K	1.08×10^{-13}	8.74×10^{-14}	6.34×10^{-14}
358 K	3.71×10^{-13}	3.02×10^{-13}	2.72×10^{-13}

表5 不同试验条件下PA6材料的扩散系数D（cm²/s）

Table 5 Diffusion coefficient of PA6 under different test conditions

试验压力 试验温度	15 MPa	43.75 MPa	87.5 MPa
288 K	3.23×10^{-7}	1.71×10^{-7}	1.36×10^{-7}
328 K	1.52×10^{-6}	1.10×10^{-6}	8.12×10^{-7}
358 K	4.55×10^{-6}	3.51×10^{-6}	2.21×10^{-6}

表6 不同试验条件下PA6材料的溶解度系数S（cm³/(cm²·cm·Pa)）

Table 6 Solubility coefficient of PA6 under different test conditions

试验压力 试验温度	15 MPa	43.75 MPa	87.5 MPa
288 K	4.22×10^{-8}	6.76×10^{-8}	5.81×10^{-8}
328 K	7.08×10^{-8}	7.96×10^{-8}	7.81×10^{-8}
358 K	8.16×10^{-8}	8.59×10^{-8}	1.23×10^{-7}

RH45%及本试验温压范围内，PA6氢渗透行为主要受扩散过程控制。

2.3.1 RH45%下试验压力对PA6材料氢渗透性能的影响分析 依据表4、5和表6的试验数据，分别绘制PA6的氢渗透系数、扩散系数和溶解度系数随试验压力的变化曲线，如图8、9和图10所示。

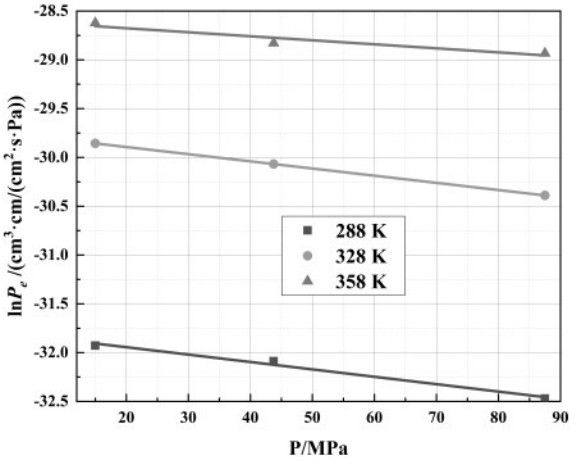


图8 不同温度下PA6的氢渗透系数随试验压力的变化

Fig.8 Hydrogen permeability coefficient of PA6 as a function of test pressure at different temperatures

由图8可以看出，在RH45%环境下，PA6氢渗透系数的对数与试验压力呈线性关系，在同一温度下随压力升高呈下降趋势。根据自由体积理论，压力升高会使聚合物基体趋于压缩致密化，使分子链间可供氢分子迁移的有效自由体积受到限制，从而抑制氢分子的扩散并降低氢渗透系数[29-31]。此外，相关研究发现[32]，PA11在90 MPa高压氢气中暴露后，X射线衍射显示其结晶度显著升高，表明高压可诱导聚合物分子链规整排列，促进结晶。由于晶态区域分子链排列致密，气体分子渗透困难，结晶度的提高将进一步阻碍氢气扩散，加剧氢渗透系数的下降。值得注意的是，水分的存在可能进一步调节PA6氢传输的压力响应。前期研究发现[15]，在288 K、70 MPa条件下，真空干燥PA6的氢渗透系数较湿态试样高约112%，表明吸湿在该工况下对氢渗透表现出明显的抑制作用。从机理层面看，水分子进入PA6基体后可能同时产生有效自由体积占位和塑化两种作用，前者限制氢分子可利用的传输空间，而后者则增强链段活动能力[33-34]。因此，湿度对氢渗透的最终影响取决于不同作用的相对贡献。随着温度和压力变化，二者的相对作用可能发生变化，但其具体演化规律尚需结合自由体积及链段动力学等表征进一步验证。

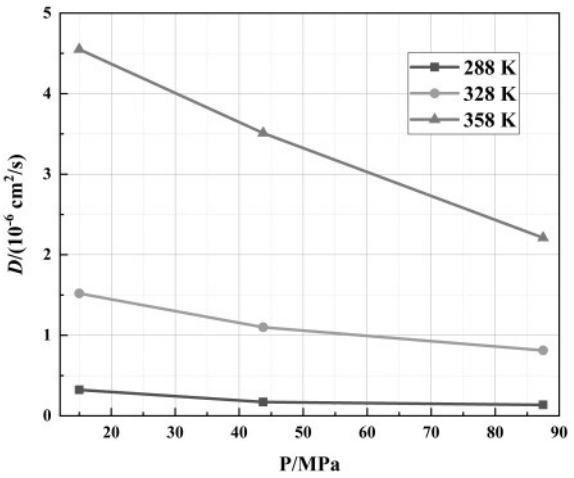


图9 不同温度下PA6的扩散系数随试验压力的变化

Fig.9 Diffusion coefficient of PA6 as a function of test pressure at different temperatures

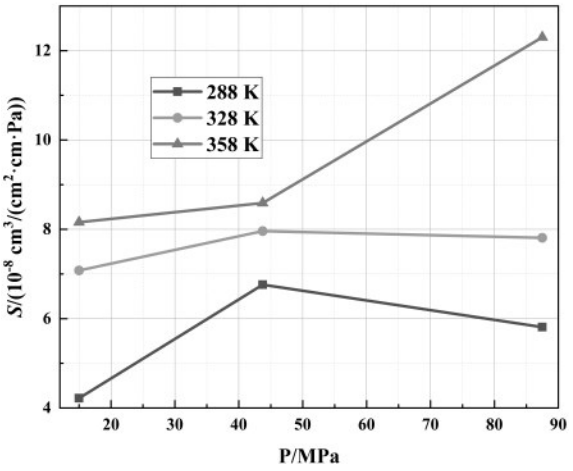


图10 不同温度下PA6的溶解度系数随试验压力的变化

Fig.10 Solubility coefficient of PA6 as a function of test pressure at different temperatures

图9表明，在RH45%环境下，PA6的扩散系数随试验压力的升高而降低，且温度越高，扩散系数的降幅越显著。这一压力依赖性可归因于高压下聚合物基体的压缩致密化。压力升高会限制PA6分子链间可利用的有效自由体积，使氢分子的迁移受到阻碍，从而导致扩散能力下降[30-31]。相比之下，图10显示溶解度系数在所测试温压范围内未呈现明显的单调压力依赖性。从表5和表6的数据可以看出，各工况下扩散系数的变化幅度约为33倍，明显大于溶解度系数约3倍的变化幅度，进一步说明PA6氢渗透性能对温压变化的响应主要由扩散过程主导[35]。溶解度系数反映氢在聚合物中的热力学溶解行为，同时受到气体—聚合物相互作用、聚合物自由体积状态及含湿状态等多种因素影响[36]。在当

前试验条件下，各因素的综合作用可能使溶解度系数未表现出简单的单调压力依赖关系，但其具体机制仍需进一步研究。

2.3.2 RH45%下试验温度对PA6材料氢渗透性能的影响分析 依据表4、5和表6的试验数据，分别绘制PA6的氢渗透系数、扩散系数和溶解度系数随试验温度的变化曲线，如图11、12和图13所示。

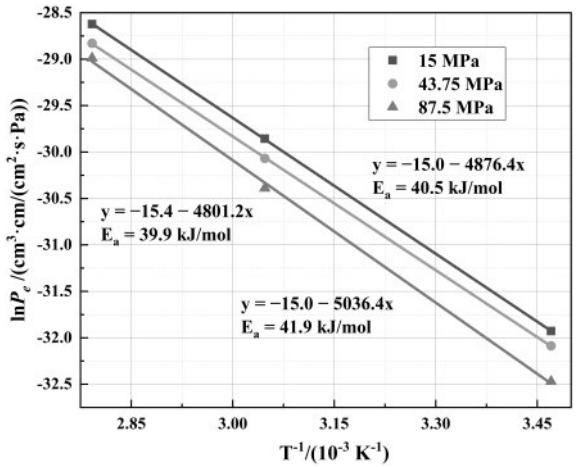


图11 不同压力下PA6的氢渗透系数随试验温度的变化

Fig.11 Hydrogen permeability coefficient of PA6 as a function of test temperature at different pressures

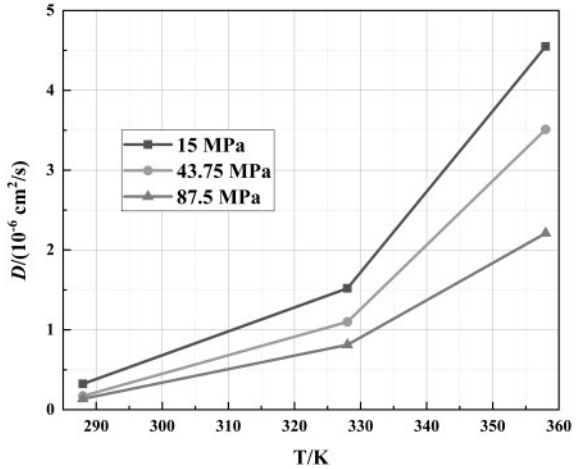


图12 不同压力下PA6的扩散系数随试验温度的变化

Fig.12 Diffusion coefficient of PA6 as a function of test temperature at different pressures

由图11可以看出，在RH45%环境下，PA6氢渗透系数的对数与温度的倒数呈线性关系，氢渗透系数随温度升高而增大，表明其具有Arrhenius型温度依赖特征[37]。温度升高增强了聚合物分子链及氢分子的热运动，使非晶区链段活动能力提高，并促进瞬时自由体积的形成，从而有利于氢分子在PA6基体中的迁移，提高其氢渗透能力[15]。此外，对RH45%条件下PA6在15、43.75及87.5 MPa三个压力水平下的表观渗透活化能进行了评估，分别约为40.5、39.9和41.9 kJ/mol。与前期非控湿条件下测得的37.7、41.7和45.6 kJ/mol相比[22]，RH45%条件下不同压力对应的表观渗透活化能更加集中，结合氢渗透系数随温度的变化规律可以看出，湿度环境削弱了PA6氢渗透行为对温度变化的响应，即降低了其温度敏感性。该现象可能与水分对PA6微观结构的调节作用有关，水分子占据部分有效自由体积的同时产生塑化效应，两种作用共同改变了温度升高过程中链段运动及氢分子有效扩散通道的演化，使氢渗透行为对温度变化的响应受到一定程度的抑制。

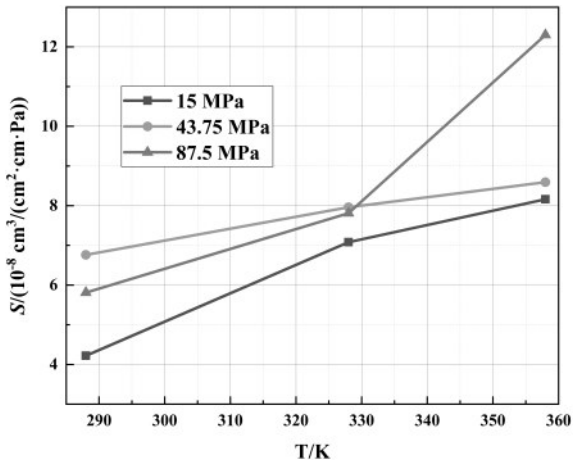


图13 不同压力下PA6的溶解度系数随试验温度的变化

Fig.13 Solubility coefficient of PA6 as a function of test temperature at different pressures

图12表明，在RH45%条件下，PA6的扩散系数随温度升高而显著增大。温度升高增强聚合物链段和氢分子的热运动，使氢分子更易克服迁移能垒，从而提高扩散能力[37]。同时，较低压力下升温对扩散的促进作用更加明显，这可能与低压条件下聚合物基体受压缩程度较小、链段运动及有效自由体积对温度变化的响应更加充分有关。相比之下，图13中溶解度系数随温度的变化相对有限，且未表现出稳定的单调变化规律。氢在PA6中的溶解行为受到温度、聚合物自由体积状态、气体—聚合物相互作用及含湿状态等多种因素共同影响，因此现有数据尚难将其温度响应归因于某一单一机制。综合氢渗透系数、扩散系数和溶解度系数的变化规律可知，在RH45%条件下，PA6氢渗透行为主要受扩散过程控制。

3 结论与展望

本文研究了湿度环境下Ⅳ型储氢气瓶PA6内胆氢渗透行为及力学性能演变规律，主要得到以下结论：

（1）SEM结果表明，吸湿会改变PA6的局部微观形貌。经历高压氢渗透及泄压后，真空干燥和RH90%平衡吸湿试样中均出现氢致孔洞，其中RH90%试样孔洞内部及周围区域的局部形貌起伏更加明显，表明吸湿塑化会影响高压氢作用后PA6的局部结构响应。

（2）与真空干燥试样相比，RH90%饱和处理PA6的抗拉强度降低约13.8%，拉伸断裂标称应变增加约344%，表现出明显的强度降低和延展性增强特征。该变化可能增加内胆在循环载荷及快速泄压条件下发生局部非均匀变形、屈曲及界面脱粘的风险。

（3）在RH45%条件下，PA6氢渗透系数和扩散系数均随温度升高而显著增大，随压力升高总体呈下降趋势；溶解度系数受温度和压力的影响相对较小。氢渗透系数与扩散系数表现出较一致的变化规律，说明PA6在湿度环境下的氢渗透过程主要受扩散控制。

（4）与非控湿条件相比，RH45%条件下不同压力对应的表观渗透活化能更加集中，表明湿度降低了PA6氢渗透行为的温度敏感性。总体而言，湿度虽可抑制PA6中的氢传输，但吸湿塑化同时会削弱材料的机械承载能力，因此PA6内胆的安全评价应兼顾氢阻隔性能与机械完整性。

展望未来，后续拟针对Ⅳ型储氢气瓶内胆材料开展温度、压力和湿度多因素正交氢渗透试验，系统考察各因素及其交互作用对氢传输行为的影响及敏感性排序。同时，结合多尺度微观结构表征手段，进一步研究不同温湿度及高压氢作用下内胆材料的结构演变规律，并分析其与氢渗透及力学性能变化之间的关系。在此基础上，发展高压氢环境下的原位表征与测试技术，实现对氢渗透过程中材料结构演化及性能退化的动态监测，为Ⅳ型储氢气瓶内胆在真实服役工况下的安全评价提供更充分的理论依据。

符 号 说 明

D——扩散系数，cm^2/s

d——试样厚度，cm

P_0——标准状况下的压力，1.0133×10^5 Pa

p_1——高压侧压力，Pa

p_2——低压侧压力，Pa

P_e——氢渗透系数，$cm^3 \cdot cm/(cm^2 \cdot s \cdot Pa)$

S——溶解度系数，$cm^3/(cm^2 \cdot cm \cdot Pa)$

s——试样的有效测试面积，cm^2

T——试验温度，K

T_0——标准状况下的温度，273.15 K

V——低压室体积，cm^3

Δp——某一连续时间段Δt内，低压侧气体压力的变化量，Pa

Δt——与Δp对应的时间间隔，s

θ——滞后时间，s

参考文献

[1] Tharun V, Kumar P S. A comprehensive review on hydrogen production, purification, storage, and utilization: Challenges and future directions[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2025, **224**: 116067.

[2] Hua Z L, Gao W, Chi S H, et al. Development status and challenges of high-pressure gaseous hydrogen storage vessels and cylinders in China[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2025, **214**: 115567.

[3] Li J, Liang J G, Zhao C J, et al. Molecular simulation study on the permeation performance of modified liners in Type-4 hydrogen storage cylinders[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, **149**: 149999.

[4] Guo X P, Li W J, Ren D F, et al. Prospects for the development of hydrogen fuel cell vehicles in China[J]. Renewable Energy, 2025, **240**: 122231.

[5] Li X, Zhu C Y, Liu C F, et al. Research on protection methods for 70 MPa on-board Type IV hydrogen storage cylinders under localized fire conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **50**: 992-1005.

[6] Li X S, Wang Q, Wu D Y, et al. Effects of short-term thermal oxidation on the mechanical and thermal behavior of PA6 liner material for type IV hydrogen storage cylinders[J]. RSC Advances, 2025, **15**(21): 16375-16391.

[7] Merlonghi L, Atiq O, Rea R, et al. An experimental study of hydrogen sorption and permeation in high-performance polyamides[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **88**: 1463-1473.

[8] Li X, Dong C F, Li J P, et al. Molecular dynamics simulation of aging properties in polymer materials: a review[J]. Polymer Bulletin, 2025, **82**(6): 1723-1753.

[9] 张行, 马四妹, 任明法. 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[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, **41**(6): 126-134.
Zhang H, Ma S M, Ren M F. Molecular simulation of hydrogen permeation behaviour of modified nylon 6 liner materials for type IV hydrogen storage cylinders[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2025, **41**(6): 126-134.

[10] 牛棒棒, 李岩, 董楚峰, 等. Ⅳ型储氢瓶PA6内胆材料氢渗透性能和老化机制的分子动力学模拟研究[J]. 化工学报, 2026, **77**(2): 662−678.
Niu B B, Li Y, Dong C F, et al. Molecular dynamics simulation study on hydrogen permeation performance and aging mechanism of PA6 inner liner material for type Ⅳ hydrogen storage cylinders [J]. CIESC Journal, 2026, **77**(2): 662−678.

[11] Li X, Xiao Z H, Wu J L, et al. Study on the rapid decompression rate of PA6 liner material of type IV on−board hydrogen storage cylinders[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **88**: 209−227.

[12] 白晶, 乔亮, 范峻铭, 等. Ⅳ型储氢气瓶塑料内胆氢渗透特性及失效分析研究进展[J]. 中国塑料, 2024, **38**(1): 62−78.
Bai X, Qiao L, Fan J M, et al. Research progress in hydrogen permeation characteristics and failure analysis of plastic liner of type IV hydrogen storage vessel[J]. China Plastics, 2024, **38**(1): 62−78.

[13] 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**(3): 130.

[14] van Leuken S H M, van Gorp J J, van Benthem R A T M, et al. Water absorption in aliphatic polyamide mixtures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2025, **588**: 114233.

[15] Dong C F, Liu Y T, Li J P, et al. The effect of humidity on hydrogen permeability of polyamide 6 liners for HFCVs: a multi−scale investigation combining experiments and molecular dynamics simulations[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2026, **238**: 155339.

[16] Preda F M, Alegría A, Bocahut A, et al. Investigation of water diffusion mechanisms in relation to polymer relaxations in polyamides[J]. Macromolecules, 2015, **48**(16): 5730−5741.

[17] Vlasveld D P N, Groenewold J, Bersee H E N, et al. Moisture absorption in polyamide−6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties[J]. Polymer, 2005, **46**(26): 12567−12576.

[18] Broudin M, Le Gac P Y, Le Saux V, et al. Water diffusivity in PA66: Experimental characterization and modeling based on free volume theory[J]. European Polymer Journal, 2015, **67**: 326−334.

[19] Le Gac P Y, Arhant M, Le Gall M, et al. Yield stress changes induced by water in polyamide 6: Characterization and modeling [J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, **137**: 272−280.

[20] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 高压氢气瓶塑料内胆和氢气相容性试验方法: GB/T 42610−2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People′s Republic of China. Test method for evaluating hydrogen compatibility of plastic liner of high pressure gaseous hydrogen cylinders: GB/T 42610−2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.

[21] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第2部分:模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040.2−2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People′s Republic of China. Plastics—Determination of tensile properties: Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040.2−2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.

[22] Dong C F, Liu Y T, Li J P, et al. Hydrogen permeability of polyamide 6 used as liner material for type IV on−board hydrogen storage cylinders[J]. Polymers, 2023, **15**(18): 3715.

[23] 薄柯, 黄强华, 王骞, 等. 塑料内胆材料高压氢渗透实验装置研究[J]. 太阳能学报, 2023, **44**(12): 487−491.
Bo K, Huang Q H, Wang Q, et al. Research of high−pressure hydrogen permeation testing apparatus for plastic liner materials [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2023, **44**(12): 487−491.

[24] 董楚峰. 塑料内胆纤维缠绕储氢气瓶内胆材料氢渗透性能研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2024.
Dong C F. Study on hydrogen permeability of liner materials for plastic liner fiber−wrapped hydrogen storage cylinders[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2024.

[25] Kulkarni S S, Choi K S, Kuang W B, et al. Damage evolution in polymer due to exposure to high−pressure hydrogen gas[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, **46**(36): 19001−19022.

[26] Li X, Dong C F, Liu Y T, et al. Study on the effect of hydrogen cycle pressure relief time on the hydrogen permeability and mechanical properties of polyamide liner materials for type IV hydrogen storage cylinders of HFCVs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **95**: 993−1003.

[27] Shinzawa H, Mizukado J. Water absorption by polyamide (PA) 6 studied with two−trace two−dimensional (2T2D) near−infrared (NIR) correlation spectroscopy[J]. Journal of Molecular Structure, 2020, **1217**: 128389.

[28] Venoor V, Park J H, Kazmer D O, et al. Understanding the effect of water in polyamides: a review[J]. Polymer Reviews, 2021, **61**(3): 598−645.

[29] 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**(46): 24980−24990.

[30] Fujiwara H, Ono H, Onoue K, et al. High−pressure gaseous hydrogen permeation test method−property of polymeric materials for high−pressure hydrogen devices (1) −[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, **45**(53): 29082−29094.

[31] Fujiwara H, Ono H, Ohyama K, et al. Hydrogen permeation under high pressure conditions and the destruction of exposed polyethylene−property of polymeric materials for high−pressure hydrogen devices (2) − [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, **46**(21): 11832−11848.

[32] Ohyama K, Kaneko F, Fujiwara H, et al. The study of the crystallinity effect on the structural change of nylon 11 exposed to high−pressure hydrogen gas[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **78**: 460−469.

[33] Dlubek G, Redmann F, Krause−Rehberg R. Humidity−induced plasticization and antiplasticization of polyamide 6: a positron lifetime study of the local free volume[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, **84**(2): 244−255.

[34] Sambale A K, Maisl M, Herrmann H G, et al. Characterisation and modelling of moisture gradients in polyamide 6[J]. Polymers, 2021, **13**(18): 3141.

[35] Li X, Huang Q H, Liu Y T, et al. Review of the hydrogen permeation test of the polymer liner material of type IV on−board hydrogen storage cylinders[J]. Materials, 2023, **16**(15): 5366.

[36] Kanehashi S, Nagai K. Analysis of dual−mode model parameters

for gas sorption in glassy polymers[J]. Journal of Membrane Science, 2005, **253**(1/2): 117-138.

[37] Su Y, Lv H, Feng C, et al. Hydrogen permeability of polyamide 6 as the liner material of Type Ⅳ hydrogen storage tanks: a molecular dynamics investigation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **50**: 1598-1606.