

· 研究论文 ·

钨粒子注入聚乙烯复合材料的设计及新策略

第五晓飞¹ 陈文革^{1*} 焦栋茂¹ 周兰燕² 周 伟² 何旭阳¹

(¹西安理工大学材料科学与工程学院 西安 710048)

(²陕西三原鑫满意塑胶科技有限公司 咸阳 713800)

摘要: 针对传统聚乙烯复合材料在长距离氢气运输过程中致密性差, 氢气易渗透、改性流程复杂的问题, 采用挤压热熔法制备出纯聚乙烯(PE)试样, 将钨颗粒以极大的冲击力注入PE试样制备出高致密度的PE/W复合材料, 研究了钨粉注入改性对PE复合材料微观形貌和组织性能的影响。结果表明: 所制备的PE/W复合材料, 结晶温度为129.39 °C, 结晶焓为139.8 J/g, 硬度为65 HD, 硬度相比于纯PE提升了18.2%, 冲击韧性为0.385 kJ/m², 断裂模式由剪切型韧性断裂转变成撕裂状的脆脆混合断裂, 弹性模量提升了52.7%, 致密度为94.50%相较于纯PE提升了1.43%, 体积电阻为5.61×10¹⁰ Ω, 氢气渗透率为1.7×10⁻¹⁴ mol·m/(m²·s·Pa)。

关键词: 粒子注入; 聚乙烯; 复合材料; 组织性能

Design and New Strategy of Tungsten Particle Injection into Polyethylene Composites

DIWU Xiao-fei¹, CHEN Wen-ge^{1*}, JIAO Dong-mao¹, ZHOU Lan-yan², ZHOU Wei², HE Xu-yang¹

(¹College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

(²Shaanxi Sanyuanxin Satisfied Plastic Technology Co., Ltd, Xianyang 713800)

Abstract: Conventional polyethylene (PE) composites often suffer from insufficient compactness, high hydrogen permeability, and complex modification procedures in long-distance hydrogen transportation. To address these issues, pure PE samples were first prepared by extrusion-based hot melting. Tungsten particles were then injected into the PE matrix with high-velocity impact to fabricate a highly compact PE/W composite. The effects of tungsten powder injection on the microstructure, morphology, and properties of the PE composite were systematically investigated. The results show that the as-prepared PE/W composite exhibits a crystallization temperature of 129.39 °C and a crystallization enthalpy of 139.8 J/g. Its hardness reaches 65 HD, representing an 18.2% increase compared with pure PE. The impact toughness is 0.385 kJ/m², and the fracture mode changes from shear-dominated ductile fracture to a mixed ductile-brittle tearing pattern. The elastic modulus is enhanced by 52.7%, and the compactness reaches 94.50%, which is 1.43% higher than that of pure PE. Moreover, the volume resistivity is measured as 5.61×10¹⁰ Ω, and the hydrogen permeability is as low as 1.7×10⁻¹⁴ mol·m/(m²·s·Pa). These findings demonstrate that the PE/W composite possesses significantly improved compactness and barrier properties against hydrogen permeation, offering a promising solution for hydrogen transport applications.

Keywords: Particle injection; Polyethylene; Composite material; Microstructure and properties

2025-12-23 收稿, 2026-02-09 录用, 2026-03-11 网络出版

基金项目: 咸阳市重点研发科技项目(项目号 L2024-ZDkJ-ZDGG-GY-0020)

* 通信联系人: 陈文革, E-mail: wgchen001@263.net

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.372

引用: 第五晓飞, 陈文革, 焦栋茂, 周兰燕, 周伟, 何旭阳. 钨粒子注入聚乙烯复合材料的设计及新策略. 高分子通报, 2026, 39(4), 643–652.

Citation: Diwu, X. F.; Chen, W. G.; Jiao, D. M.; Zhou, L. Y.; Zhou, W.; He, X. Y. Design and new strategy of tungsten particle injection into polyethylene composites. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(4), 643–652.

氢能作为一种来源丰富、绿色低碳、应用广泛的二次能源, 逐渐成为21世纪新型能源体系的主流发展方向^[1]。氢气的储运是整个氢能产业链的关键桥梁, 但传统的钢铁、钛合金等材料存在氢脆、加工复杂以及成本较高等问题^[2], 传统聚乙烯材料具有优良的物理机械性能、电绝缘性能、耐腐蚀性, 以及易于加工与环保等多种优点^[3–6]。但单一聚乙烯材料所具备的一些性能很难满足高压、高致密等复杂氢气输送环境下的应用需求, 为此, 许多研究人员通过添加填料从而制备出满足特殊要求的聚乙烯复合材料, 同时也保持了聚乙烯轻质且易于加工的特性^[7]。

罗汀铭等^[8]探究了不同粒径大小的滑石粉掺量对于PE复合材料力学性能及耐热性能的影响, 结果表明, 当径厚比为30的T84滑石粉掺量为15%时, 复合材料的熔体流动速率为6.01 g/10min, 表观密度为1.128 g/cm³, 拉伸强度为29.56 MPa, 维卡软化温度为92 °C。王毅等^[9]探究了不同含量二氧化硅纳米填料对交联聚乙烯(XLPE)的局部放电强度和介电击穿强度的影响, 研究发现添加质量分数1%二氧化硅纳米填料的XLPE纳米复合材料的最大局部放电值最低, 交联聚乙烯的介电击穿强度显著提高, 当纳米填料质量分数提高为3%和5%时, 趋势趋于饱和, 变化不显著。Ezzahrae等^[10]探究了马来酸酐改性木粉含量分别为40%、50%和60%对于高密度聚乙烯复合材料力学与热性能的影响, 认为当木粉含量为60%时性能最优, 密度为1.097 g/cm³, 硬度为67.7, 抗弯强度为27.512 MPa。周健松等^[11]研究了众多金属粉末填充超高分子量聚乙烯(UHMWPE)复合材料的摩擦磨损性能, 发现Ag、Cu、Co、Cr、Fe、Mo、W、Ni、Zn、Pb等金属填料可使UHMWPE的耐磨性显著提高, 而且Sn、Al导致UHMWPE的磨损率增大, Ag的减磨抗磨效果最佳。Liu等^[12]通过球磨法和熔融混合法分别成功制备了十八胺(ODA)接枝EGP(ODA@EGP)和不同ODA@EGP含量的聚乙烯/ODA@EGP(PE/ODA@EGP)复合材料。探究了剥离石墨

小板(EGPs)对聚乙烯复合材料力学性能与导热性能的影响, 发现当ODA@EGPs的质量分数为10%时, 复合材料的导热系数达到1.276 W/(m·K), 比纯PE高216%; 复合材料的拉伸强度比纯PE高38.4%。此外, 热分解温度提高了16.2 °C。Ferreira等^[13]使用双螺杆挤出机通过熔融混合加工制备了短橡木纤维增强高密度聚乙烯复合材料, 使用1.5 MeV电子束加速器对材料进行100和200 kGy的辐照, 辐照过程在室温和空气中进行。与未经过辐照的复合材料样品和纯高密度聚乙烯相比, 经过电子束辐照处理的复合材料的机械性能显著提高, 经过辐照的纯高密度聚乙烯在100 kGy下增加了18%, 在200 kGy下增加了38%。冯文凯等^[14]通过等离子体处理在超高分子量聚乙烯(UPE)表面接枝极性基团, 增强其与环氧树脂(EP)基体的界面黏附力, 改性UPE的加入增强了环氧树脂EP的自润滑性能。实验表明, 添加质量分数4%的改性UPE, 使EP复合材料的摩擦系数和比磨损率降低至0.016和 $0.98 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 相比于纯EP分别降低了96.3%和91.1%。

针对在输氢场景应用下聚乙烯致密性不足的问题, 许多学者也进行了一系列的研究。韦琦等^[15]采用分子动力学模拟的方法对石墨烯/聚乙烯复合材料致密区间密度进行分析, 发现石墨烯/聚乙烯致密区间密度的变化曲线中靠近石墨烯的聚乙烯基体密度的峰值为1.5 g/cm³, 是常温常压下的聚乙烯密度的1.6倍。Zhang等^[16]通过等离子烧结法制备出了B₄C/超高分子量聚乙烯复合材料, 结果发现B₄C在制备的复合材料中均匀分布, 复合材料的相对密度大幅提升至99.53%。Okumus等^[17]采用模拟实验探究了E型玻璃纤维增强高密度聚乙烯复合材料(EGF/HDPE)在不同温度下的全尺寸渗透实验验证。结果表明, 局部纤维聚集通过增加扩散路径的扭曲性, 能显著降低渗透率, 从而增加对氢渗透的额外抵抗。Liu等^[18]通过分子动力学模拟研究了石墨烯增强聚乙烯复合材料(GN/PE)在不同温度和压力下的屏障性能, 结果发现GN片能够诱导PE分子重排成层状结构, 从而显

著增强氢气屏障性能。

现有研究技术对于聚乙烯复合材料的改性方法都是将聚乙烯原料与填料进行熔融共混最终制备出成型试样, 对于氢气渗透性的研究大多采用模拟验证或同样是添加填料共混的方式, 但模拟实验因时空尺度和模型过度理想化的限制, 难以精确验证实际聚乙烯复合材料的氢气渗透率, 其主要价值在于揭示微观机理而非提供定量数据, 同时填料共混所制备的聚乙烯复合材料填料粒径大小的选择以及表面处理不当就容易导致其在聚乙烯基体中分散不均匀, 此外纳米级填料极易发生团聚现象, 这些都会导致填料与聚乙烯之间的界面相容性降低, 从而会影响复合材料的致密性, 若在长距离氢气输运过程中采用此类材料, 将会产生极为严重的氢气渗漏现象。而等离子处理与辐照接枝等方法的处理深度浅、均匀性差、耐久性弱、功能单一, 且可能损伤基体。本研究通过高能粒子注入对聚乙烯板材内部注入钨粉进行改性处理, 研究了改性方法对 PE/W 复合材料微观形貌、机械性能以及氢气渗透率的影响。

1 实验部分

以市售的高密度聚乙烯 (HDPE) 颗粒为原料, 使用去离子水清洗 2~3 次, 并在 60 °C 的烘箱中干燥 2 h, 采用 WT-LHY01 型平板硫化机, 温度设置为 200 °C, 在 20 MPa 压力下压制 30 min, 制备出 100 mm × 100 mm × 5 mm 的 PE 样品。采用图 1 所示的粒子注入设备在 3.5 MPa 的高压气体推动下将粒径为 1 μm、90 mg/cm³ 的钨粒子以 600 m/s 的速度注入所制备的 PE 样品中进行改性处理。

$$Q_{i-j} = \frac{V_{i-j}}{(P_{j,\text{anodic}} \times c_{i-\text{anodic}} - P_{j,\text{inferior}} \times c_{i-j,\text{inferior}}) \times t_j \times S} V_{i-j} = \int_{t_{j,\text{left}}}^{t_{j,\text{right}}} F_i dt \quad (1)$$

式中: Q_{i-j} 为样品对于组分 i 在第 j 区间段的气体渗透率, mol·m/(m²·s·Pa); V_{i-j} 为组分 i 在第 j 区间段渗透过气体分离膜的气体量, mL; $P_{j,\text{anodic}}$ 为样品上端在第 j 区间段的气体压力, Pa; $c_{i-\text{anodic}}$ 为样品上端组分 i 的气体摩尔浓度; $P_{j,\text{inferior}}$: 为样品下端的气体压力, Pa; $c_{i-j,\text{inferior}}$: 为样品下端组分 i 在第 j 区间段内的平均摩尔浓度; t_j : 为第 j 区间段内的时间, s; S 为样品的有效面积, m²; F_i 为组分 i 渗透到膜下方的气体流量, 7.44 × 10⁻⁷ mol/s。

采用阿基米德排水原理测试样品的实际密

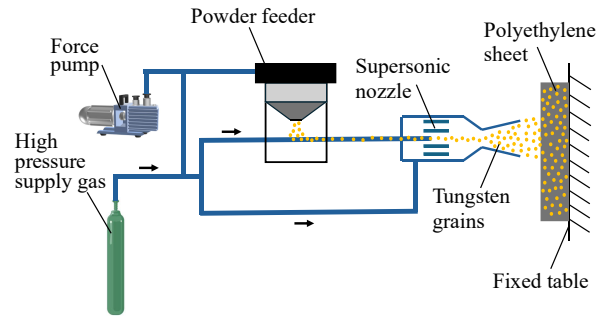


图 1 粒子注入设备示意图

Figure 1 Schematic diagram of particle injection equipment

使用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对 PE/W 复合材料的物相进行分析, 测试采用铜靶, 管电压 50 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度为 6 (°)/min, 扫描范围为 10°~90°。使用 Vertex70 型傅里叶红外光谱仪对 PE/W 复合材料进行分析, 波数扫描范围 500~4000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。

使用 DSC214 型示差扫描量热仪测量 PE/W 复合材料的结晶温度 (T_c)、曲线峰得到复合材料的冷结晶焓 (ΔH_c), 温度为 20~200 °C, 升温速率为 10 °C/min。使用 JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察 PE/W 复合材料的表面及截面形貌, 并进行能谱分析 (EDS)。

使用 LX-A 型邵氏硬度计测量 PE/W 复合材料的硬度, 使用 XS(09)M 型冲击试验机测量 PE/W 复合材料的冲击韧性, 使用 D2-50L 型材料试验机测试材料的压缩应力应变曲线, 使用 ST2643 型超高阻微电流测试仪测量 PE/W 复合材料的电阻值。

采用 BSD-MAB&M 型气体渗透率测量仪, 介质为氢气, 压力 101.0 kPa, 测试温度 25 °C, 再根据式 (1) 计算样品渗透率。

度, 根据式 (2) 计算 PE/W 复合材料的致密度。

$$\text{致密度} = \frac{\rho_{\text{实际}}}{\rho_{\text{理论}}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

图 2 为纯 PE 与 PE/W 复合材料的 X 射线衍射 (XRD) 图谱与傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱图, 从 XRD 图谱 (图 2a) 中可以看出, PE 的特征衍射峰分别位于 21.2°、23.4° 处, 且分别与 (110)、(200) 晶面相对应, 这些峰表明 PE 具有一定的结晶性, 但整

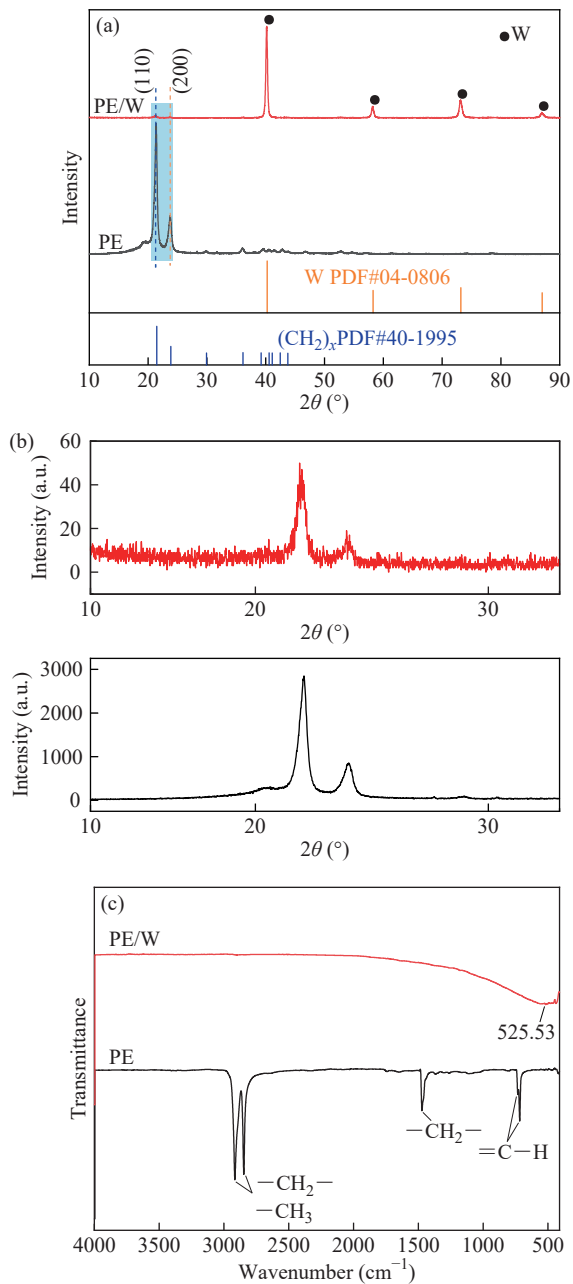


图2 纯PE与PE/W复合材料的(a) XRD图谱、(b)图(a)局部放大图与(c)红外光谱图

Figure 2 (a) XRD patterns, (b) figure a locally enlarged figure (a) and (c) FTIR spectra of pure PE and PE/W composites

体衍射强度较低,说明其结晶度可能不高,这与文献[19]结果相一致。从XRD图谱的局部放大图(图2b)中可以看出,PE/W复合材料的2个特征衍射峰相较于纯PE强度略微有所降低,主要是因为钨单质的衍射峰强度极高,从而使得聚乙烯的特征衍射峰不太明显,其次金属钨颗粒注入聚乙烯材料中后使局部的密度与结晶度或结晶取向发生

细微的变化,从而导致PE/W复合材料的聚乙烯特征衍射峰峰值有所降低,这与文献[20]的分析结果一致。与纯PE相比,PE/W复合材料还出现了一些单质钨的特征衍射峰,这也说明在复合材料中确实存在注入的金属钨。

图2(c)为纯PE与PE/W复合材料的FTIR光谱图,可以观察到,纯PE的吸收峰主要集中在3个区域,2915和2846 cm^{-1} 的2个吸收峰分别是 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团中的反对称伸缩振动和对称伸缩振动,属于饱和烃类中的2个高强度吸收峰^[21],在1471 cm^{-1} 附近的的是 $-\text{CH}_2-$ 基团中的反对称弯曲振动,位于732和717 cm^{-1} 的2个吸收峰分别属于烯烃中C-H的面外弯曲振动和摆动振动,这与文献[22]的分析结果基本一致。而PE/W中聚乙烯板材注入钨粉后,PE材料在3个区域的特征吸收峰完全消失,一方面是由于钨颗粒的高密度和高硬度使其在注入过程中成为能量载体,能量通过碰撞传递给PE链,从而引发C-H、C-C键的振动激发甚至断裂,而且注入过程可能破坏PE的结晶区域,使有序结构转变为非晶态,影响红外活性振动。另一方面是由于PE结构发生了深度降解,可能从聚合物转变为了低有序度碳氢碎片,或是钨颗粒的掩蔽效应和光散射导致信号采集困难。这与文献[23]的分析结果一致。PE/W复合材料在525.53 cm^{-1} 处出现一较小峰,经推断可能是在注入过程中生成了少量氧化钨,这些含氧基团可能会间接引起额外的红外吸收。这与文献[24]的分析结果基本一致。

图3为纯PE与PE/W复合材料的SEM图,从图3(a)中可以看出,纯聚乙烯板材的基体显示为灰色,表面十分平整。图3(b)中PE/W复合材料的板材表面出现了凹坑和白色粒状物,前者是粒子注入时留下的痕迹,而表面的粒状物则是部分未注入PE材料内散落在表面的附着物,此外,表面还存在一些少量的黑色颗粒(见图中箭头所示),这可能是聚乙烯的碎屑或是钨粉注入时产生的氧化物。从图3(c)中可以观察到,纯聚乙烯截面形貌与表面基本一致,平整光滑。图3(d)为PE/W复合材料的截面EDS分析,图3(e)为PE/W复合材料的截面,可以观察到,钨粉注入聚乙烯后,样品表面并未被破坏或发生明显形变,一方面是因为聚乙烯本身具有较高的韧性和较低的弹性模量,在受到外力作用时,会通过内部分子链的滑移来

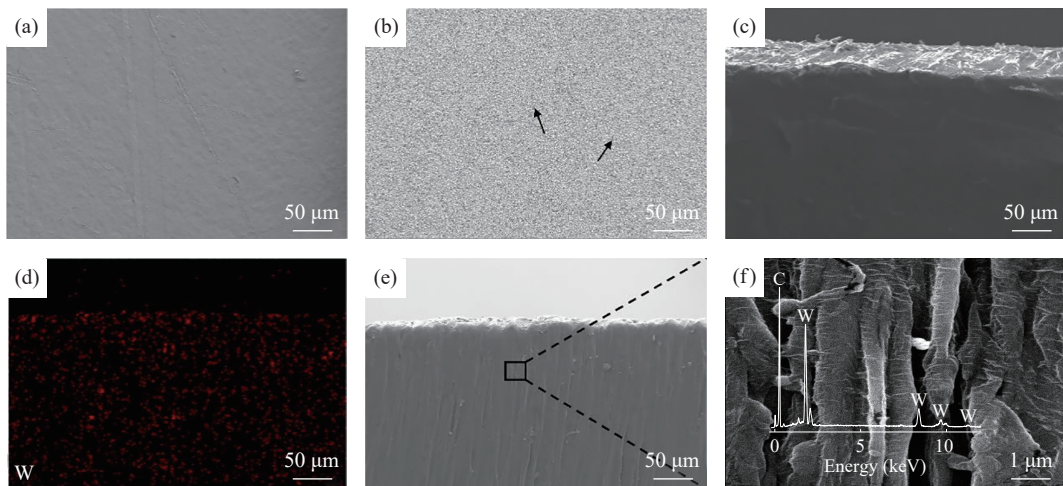


图3 纯PE与PE/W复合材料的SEM图: (a) PE表面; (b) PE/W表面; (c) PE截面; (d) PE/W截面EDS分析; (e, f) PE/W截面
Figure 3 SEM images of pure PE and PE/W composites: (a) PE surface; (b) PE/W surface; (c) PE cross section; (d) EDS analysis of PE/W cross section; (e, f) PE/W cross section

分散应力, 而不是直接表现出宏观变形^[25]。另一方面, 钨颗粒与聚乙烯之间的界面可能具有一定的黏附性或能量吸收能力, 使得能量在界面处被部分消耗, 从而减少了对聚乙烯整体结构的影响^[26]。图3(f)的能谱分析中可以判断, 所注入的钨粒子存在于聚乙烯材料的基体孔隙中, 并牢牢地嵌入基体中。所注入的钨粒子在聚乙烯内部分散均匀, 并未出现团聚现象, 这将有利于PE/W复合材料综合性能的提升。而文献[27]中采用简单共混所制备的纳米SiO₂/LDPE复合材料, 当纳米SiO₂质量分数为3%时, 复合材料的基体中出现了明显的团聚现象。文献[28]同样采用原料共混所制备的PE/纳米SiO₂复合材料, 当纳米SiO₂的质量分数为2.5%时, 在基体中发生明显团聚, 复合材料的力学性能逐渐减弱。

图4是纯PE与PE/W复合材料的DSC曲线, 由图4(a)可以看出, 在131.44 °C对应的峰为纯PE的结晶峰, 在129.39 °C左右对应的峰为PE/W复合材料的结晶峰, 2个结晶峰的宽度相同, 但PE/W复合材料的结晶温度相比于纯PE有所降低, 这是因为钨颗粒提供了额外的成核点位, 使聚乙烯可以在较低温度下有序排列结晶。此外, 钨具有良好的热导性, 当钨粉分散在聚乙烯中时能够更有效地传递热量, 这可能加速了冷却过程, 并影响到结晶动力学, 最终导致复合材料的结晶温度下降^[29]。表1为纯PE与PE/W的DSC数据, 可以看出PE/W复合材料的起始结晶温度低于纯PE, 且复合材料的结晶度相较于纯PE提升了大约3.9%,

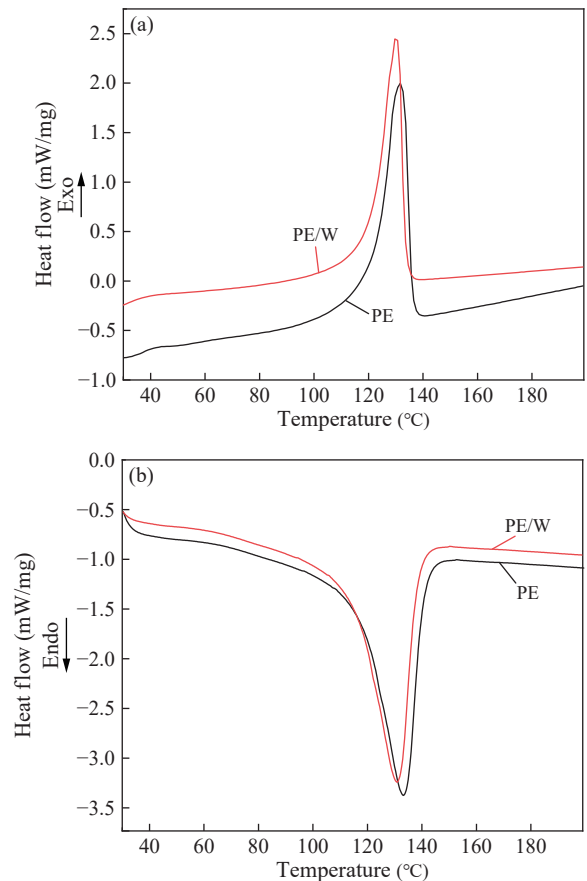


图4 纯PE与PE/W复合材料的DSC曲线: (a)结晶曲线; (b)熔融曲线

Figure 4 DSC crystallization curves of pure PE and PE/W composites: (a) crystallization curves; (b) melting curves

这是由于钨提供了新的成核点位, 使得聚乙烯在较低温度下就能够开始结晶。同时可以看出PE/W复合材料的结晶焓高于纯PE, 这是因为一方面钨

表1 纯PE与PE/W复合材料的DSC数据

| Specimen | T_c (°C) | T_{onset} (°C) | T_{end} (°C) | ΔH_c (J/g) | X_c (%) |
|----------|------------|------------------|----------------|--------------------|-----------|
| PE | 131.44 | 122.66 | 135.74 | 134.6 | 45.9 |
| PE/W | 129.39 | 120.76 | 133.24 | 139.8 | 47.7 |

粉注入聚乙烯后可作为成核剂,从而进一步提高了整体的结晶能力^[30],另一方面,钨粉注入改变了聚乙烯局部的晶体结构,这和XRD与FTIR得到的结论一致,钨粉的加入对于PE的晶体行为有极大的影响。

图5为纯PE与PE/W复合材料的冲击韧性、硬度和致密度性能对比,可以看出,PE的冲击韧性为0.435 kJ/m²,PE/W复合材料的冲击韧性为0.385 kJ/m²。当金属钨颗粒注入聚乙烯后,复合材料的冲击韧性有所下降,这是因为PE基体本身软而韧,随着刚性钨颗粒的注入量增多,抑制了PE基体的韧性变形与流动性,明显降低了复合材料体系在断裂扩展过程中吸收能量的能力^[31],此外,聚乙烯是一种非极性高分子材料,而钨颗粒表面通常是极性的,两者的界面结合力可能相对较弱^[32],冲击能量无法从聚乙烯基体有效传递至钨颗粒,反而在界面处引发裂纹扩展,最终导致韧性下降。这与SEM的冲击断面分析一致。

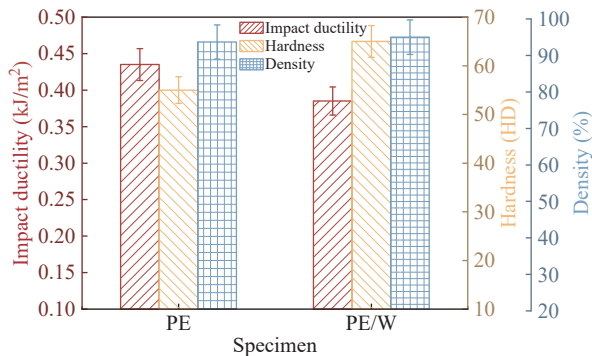


图5 纯PE与PE/W复合材料的性能对比

Figure 5 Performance comparison of pure PE and PE/W composites

纯PE与PE/W复合材料的硬度值分别为55、65 HD。注入金属钨颗粒后,PE/W复合材料的硬度值得到了较为明显的提升,这是因为钨本身就是一种高硬度金属^[33],当其注入聚乙烯内后,复合材料在受到外力作用时能够更好地分散应力,起到弥散强化的作用,从而提升复合材料整体的硬度。间接影响分为2点,一是钨粒子在聚乙烯

内促进结晶,使得聚乙烯本身的晶体结构或结晶度发生变化形成了更加致密的晶体结构使得复合材料的硬度提升^[34],这与前面FTIR与DSC的分析一致,其次是较小粒径的钨颗粒进入聚乙烯内部后分散均匀,并未发生团聚现象,这种良好的分散现象对于复合材料的硬度具有有利影响^[35],这与前面SEM的分析基本一致。

纯PE的致密度为93.17%,PE/W的致密度为94.5%,注入钨粒子后聚乙烯的整体致密性有所提升,这是由于,颗粒进入聚乙烯内部填补了聚乙烯分子之间的孔隙和缺陷,从而减少了材料内部的空隙率。此外,钨颗粒可作为异相成核剂,促进聚乙烯分子链在冷却过程中形成更规整的结晶区域。结晶度的提高通常伴随材料内部排列更加紧密,从而提升复合材料整体的致密度。

从图6(a)与6(b)中可以看出,PE的冲击断面属于韧性断裂,即断裂前及断裂过程中产生明显宏观塑变的断裂过程。在冲击过程中,应力应变增加,PE撕裂断开发生大的塑性变形,断口呈絮状,属于典型聚乙烯的断裂形貌,这与文献^[36]的断口形貌基本一致。图6(c)与6(d)为PE/W复合材料的冲击断面,可以观察到明显的银纹及河流纹,由裂纹尖端产生银纹,高密度的银纹扩展产生河流纹钝化了裂纹,断口呈条带状,可以断定该区域存在脆性-韧性断裂的结合。这与文献^[37]的分析基本一致。

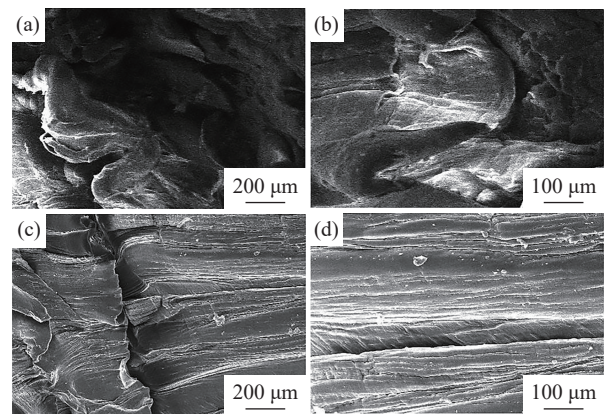


图6 纯PE与PE/W复合材料的冲击断面SEM图:(a, b) PE;(c, d) PE/W

Figure 6 The impact fracture SEM images of pure PE and PE/W composites: (a, b) PE; (c, d) PE/W

图7为纯PE与PE/W复合材料的压缩工程应力应变曲线,可以看出,二者都呈现出类似于塑

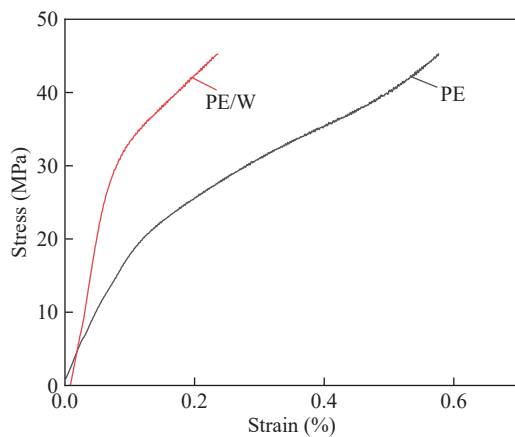


图7 纯PE与PE/W复合材料的压缩应力应变曲线

Figure 7 Compressive stress-strain curves of pure PE and PE/W composites

性金属的变形状况,且都存在明显的弹性与塑性变形区域,纯PE的拐点出现在应变约为0.1%处,屈服强度为18 MPa,PE/W复合材料的拐点出现在应变约为0.08%处,屈服强度为30 MPa。PE/W复合材料直线部分的斜率大于PE的直线部分,这表示复合材料的弹性模量大于纯PE,即复合材料的刚度大。拐点之后两条曲线进入非线性阶段,材料开始发生塑性变形,PE/W复合材料任意一点的斜率也较纯PE大,表明PE/W复合材料的塑性变形能力更强,表现为曲线在高应变区域的应力增长更显著^[38]。从图中可以看出,PE的抗压强度约为35 MPa,而PE/W复合材料的抗压强度达到了约45 MPa,由于聚乙烯基体中存在钨颗粒,在压缩载荷下,应力通过颗粒-基体界面从较软的聚乙烯基体有效地传递给高模量的钨颗粒,钨颗粒作为主要的承载单元,分担了绝大部分的应力。此外,向聚乙烯基体中高能注入钨颗粒减少了原本聚乙烯基体中的微小孔隙与空洞,直接提升了材料的承载能力,从而使得复合材料整体的抗压强度得到了提升,这与文献[39]分析结果基本一致。但是从断裂前曲线下包围的面积来看,PE/W复合材料则明显较纯PE的少,说明复合材料断裂前吸收的能量较少,韧性较差,这与前面冲击韧性和断口形貌分析的结果一致。

表2分别为纯聚乙烯与PE/W复合材料所测得的表面电阻值,可以看到,纯PE与PE/W的表面电阻分别为 6.8×10^{16} 和 2.4×10^{12} Ω ,其体积电阻分别为 8.92×10^{15} 和 5.61×10^{10} Ω 。钨粉颗粒注入聚乙烯内部后,复合材料的整体导电性得到了明显

表2 纯PE与PE/W复合材料的表面电阻测试结果

Table 2 The surface resistance test results of pure PE and PE/W composites

| Specimen | Surface resistance (Ω) | Volumetric resistance (Ω) |
|----------|---------------------------------|------------------------------------|
| PE | 6.8×10^{16} | 8.92×10^{15} |
| PE/W | 2.4×10^{12} | 5.61×10^{10} |

提升^[40],这是因为,钨颗粒本身就具有良好的导电性能,钨粒子注入聚乙烯内部后呈弥散分布,均匀分散的钨颗粒之间会形成连续的导电网络,从而显著提升复合材料整体的导电性。

图8为纯PE与PE/W复合材料氢气透过样品体积分数变化曲线和渗透率柱状图,从图8(a)中可以观察到,PE的氢气透过体积分数在实验开始20 s后趋于平稳,而图8(b)PE/W复合材料在实验开始时氢气透过体积分数始终为0,在1000 s之后氢气透过体积分数缓慢上升。PE/W复合材料的氢气透过体积分数相较于PE降低了71.9%。同时结合图8(c)2种材料的渗透率柱状图,PE的氢气渗透率为 6.68×10^{-14} mol·m/(m²·s·Pa),PE/W复合材料的氢气渗透率为 1.70×10^{-14} mol·m/(m²·s·Pa),通过粒子注入所制备的PE/W复合材料的氢气渗透率明显下降。这是因为,所注入的钨粒子本身就是十分致密的金属相,它们在聚乙烯基体中分散均匀且结合紧密,形成了一道致密的阻隔层^[41],迫使氢气分子在扩散时必须绕过这些颗粒,从而延长了扩散路径,减缓了渗透速率。

图9为钨粒子注入聚乙烯基体的机理图,从中可以看到,所制备的聚乙烯板材在注入钨粒子后,一部分钨粒子直接填充了聚乙烯板材中的孔隙,另一部分钨粒子在聚乙烯基体内部相互挤压,使聚乙烯板材中原有的孔隙与缺陷闭合或缩小,减少了空洞率,从而降低了复合材料整体的氢气渗透率,这体现出钨粒子增强聚乙烯的核心机制是通过物理填充使材料更致密。此外,钨粒子注入聚乙烯板材后,颗粒在聚乙烯基体中分散均匀,当聚乙烯材料受到外力作用时,能够有效地将应力传递给钨粒子,而钨粒子本身就具有极高的强度与模量,两者紧密结合后钨粒子将有效约束聚乙烯在外力作用下的基体形变,从而提升材料整体的力学性能,金属钨具有良好的导电性,同样也能够使得聚乙烯复合材料整体的导电性能得到进一步提升。综上所述,钨粒子注入聚乙烯后性能得到提升的原因一是钨粒子自身具有优异性

能；二是钨粒子在聚乙烯基体中的物理填充机制、应力传递机制，以及在界面结合良好的情况下颗粒增强机制共同作用的结果。

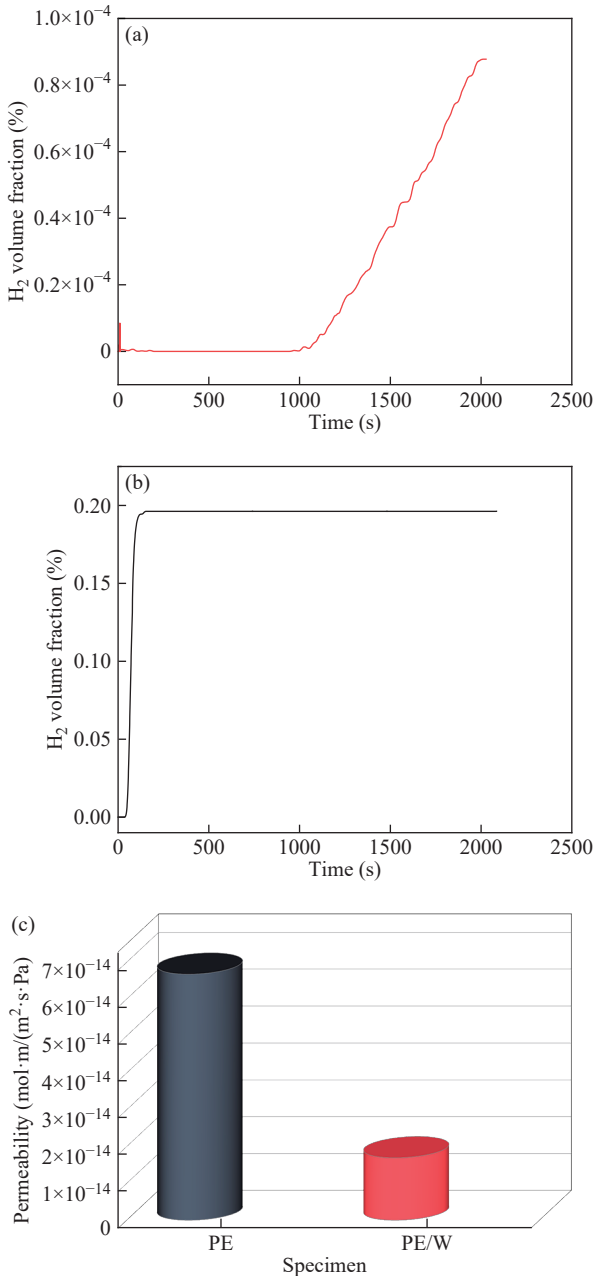


图8 纯PE与PE/W复合材料氢气渗透行为比较：(a, b)氢气透过体积分数随时间变化；(c) 2种材料氢气渗透率对比
Figure 8 Comparison of hydrogen permeation behavior between pure PE and PE/W composites: (a, b) Hydrogen permeation volume fraction changes with time; (c) Comparison of permeability of two materials

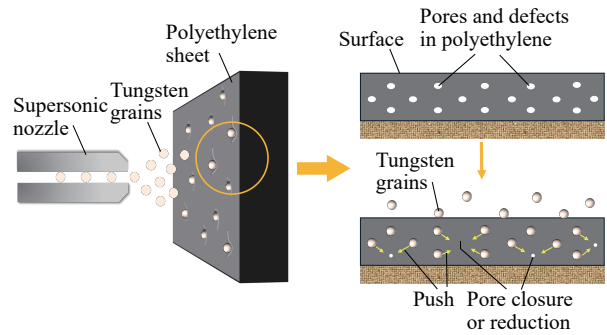


图9 钨粒子注入聚乙烯基体机理图

Figure 9 Mechanism diagram of tungsten particles injected into polyethylene matrix

3 结论

以市售的聚乙烯颗粒为原料，在200 °C温度下和20 MPa压力下压制30 min，制备出块体PE材料，在3.5 MPa的高压气体推动下，将粒径为1 μm、90 mg/cm³的钨粒子以600 m/s的速度注入所制备的PE样品中，最终得到PE/W复合材料。极低的氢气渗透率(1.7×10^{-14} mol·m/(m²·s·Pa))和良好的体积电阻(5.61×10^{10} Ω)，在提供优异阻隔性的同时防止了静电堆积，较高的硬度(65 HD)赋予了材料必要的结构支撑能力，保留的结晶特性(结晶温度129.39 °C)与良好的冲击韧性(0.385 kJ·m⁻²)确保了其在服役环境下尺寸的稳定性和抗冲击能力。

PE/W复合材料中的钨粒子在聚乙烯基体中呈均匀弥散分布，未出现大面积团聚现象，钨颗粒注入聚乙烯基体后无明显孔隙或裂纹，钨粒子以填料形式嵌入聚乙烯基体中，显著提升了复合材料的防氢渗透性、导电性及其他综合力学性能。

参考文献

- 1 崔振莹. 氢能储运技术现状及发展分析. 中外能源, **2024**, 29(7), 31–39.
- 2 程德宝, 蔺建刚, 魏乃腾, 于雯霞, 党春蕾, 田华峰. 氢气输送管道技术发展现状. 油气储运, **2024**, 43(6), 624–631.
- 3 杨静, 李欣. 碳纤维增强高密度聚乙烯复合材料的力学性能和耐久性能研究. 塑料科技, **2024**, 52(5), 95–97.
- 4 呼嘉楠, 徐锦权, 薛彬彬. 高密度聚乙烯制备工艺及应用研究. 化工设计通讯, **2021**, 47(6), 58–59.

- 5 郭梅英, 杨红娜, 吴晓青. 玻璃纤维布增强高密度聚乙烯性能研究. *纤维复合材料*, **2015**, 32(4), 21–23.
- 6 江猛, 孙小杰, 孙苗苗, 李亚飞, 朱鹤翔. 高强紫外辐照对改性聚乙烯性能的影响. *塑料科技*, **2024**, 52(11), 24–29.
- 7 Thomason, J. L.; Nagel, U.; Yang, L.; Bryce, D. A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2019**, 121, 56–63.
- 8 罗汀铭, 张权. 滑石粉增强PE复合材料性能的研究. *塑料科技*, **2024**, 52(9), 98–101.
- 9 王毅, 曲烽瑞, 孙奇珍, 李梦阳, 葛佳菲. 纳米二氧化硅交联聚乙烯复合材料的制备及其绝缘性能研究. *当代化工*, **2024**, 53(9), 2166–2170.
- 10 Fatima Ezzahrae, M.; Nacer, A.; Latifa, E.; Abdellah, Z.; Mohamed, I.; Mustapha, J. Thermal and mechanical properties of a high-density polyethylene (HDPE) composite reinforced with wood flour. *Mater. Today Proc.*, **2023**, 72, 3602–3608.
- 11 周健松, 阎逢元. 超高分子量聚乙烯/金属复合材料的摩擦磨损性能. *材料科学与工程学报*, **2004**, 22(6), 917–919.
- 12 Liu, Y.; Zhang, J. M.; Wang, X. H.; Liu, Y. C.; Hu, X. L.; Cao, C. C.; Qu, X. W.; Abdel-Magid, B. Breaking graphite through a ball-milling process: the thermal conductivity and mechanical properties of polyethylene composites. *RSC Adv.*, **2024**, 14(38), 27948–27956.
- 13 Ferreira, M. S.; Sartori, M. N.; Oliveira, R. R.; Guven, O.; Moura, E. A. B. Short vegetal-fiber reinforced HDPE: a study of electron-beam radiation treatment effects on mechanical and morphological properties. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 310, 325–330.
- 14 冯文凯, 张前程, 陈静, 高喜平, 姚大虎, 陆昶. 等离子体改性超高分子量聚乙烯增强环氧树脂自润滑性能研究. *化工新型材料*, **2024**, 52(11), 87–90.
- 15 韦琦, 黄君, 黄立新. 石墨烯/聚乙烯复合材料致密区间密度变化的分子动力学模拟. *功能材料*, **2020**, 51(6), 100–107.
- 16 Zhang, P. F.; Alishin, T.; Tolkachev, O.; Paygin, V.; Dvilis, E.; Ilela, A.; Huang, F. L.; Khasanov, O. The densification process and microstructure of the B₄C/ultra-high molecular weight polyethylene composites consolidated by spark plasma sintering. *Ceram. Int.*, **2025**, 51(30), 64494–64505.
- 17 Okumuş, M.; Janssen, F.; Figiel, Ł. Modelling and experimental study of hydrogen permeation in polymer composites: effects of fibre agglomeration and orientation. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2025**, 199, 109213.
- 18 Liu, L.; Zhang, C. X.; Feng, T.; Wang, H. F.; Li, W. Molecular insight into the microstructure and hydrogen barrier properties of graphene reinforced polyethylene composites. *Mater. Lett.*, **2025**, 401, 139225.
- 19 张明星. 辐射改性制备荧光聚乙烯/聚丙烯无纺布及其应用研究. 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所)博士学位论文, 2021.
- 20 Rueangsri, K.; Vao-soongnern, V. Monte Carlo simulation of the crystallization of polyethylene nanocomposites with different shape nanofillers. *JMol. Liq.*, **2023**, 390, 123134.
- 21 Wang, C. F.; Liu, J. W.; Wang, Y. L.; Han, Z. D. Enhanced flame retardance in polyethylene/magnesium hydroxide/polycarbosilane blends. *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, 253, 123373.
- 22 刘哲, 刘爱民, 马嘉, 苏坚, 陈光岩. 聚乙烯管材料的结构组成及结晶性能. *弹性体*, **2023**, 33(6), 56–60.
- 23 Urkac, E. S.; Oztarhan, A.; Tihminlioglu, F.; Ila, D.; Budak, S.; Chhay, B.; Muntele, C.; Oks, E.; Nikolaev, A. Thermal behaviour of ion implanted ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE). *AIP Conf. Proc.*, **2009**, 1099(1), 542–544.
- 24 Sklute, E. C.; Kashyap, S.; Dyar, M. D.; Holden, J. F.; Tague, T.; Wang, P.; Jaret, S. J. Spectral and morphological characteristics of synthetic nanophase iron (oxyhydr)oxides. *Phys. Chem. Miner.*, **2018**, 45(1), 1–26.
- 25 余田亮, 陈文革, 陈施润, 陈达, 周伟, 周兰燕. 石墨烯增强PE复合材料的组织与性能研究. *中国塑料*, **2025**, 39(2), 15–20.
- 26 吴崇周, 谢书伸. 碳酸钙填充高密度聚乙烯复合材料冲击断口形貌的研究. *高分子学报*, **1996**, 27(3), 310–317.
- 27 郑昌信, 王博, 杨佳明, 赵洪. 纳米SiO₂分散性对SiO₂/LDPE纳米复合材料直流介电性能的影响. *复合材料学报*, **2023**, 40(3), 1417–1429.
- 28 陈小蝶, 段凯歌, 王朝, 倪佳, 朱辉, 梅振威, 周朝锡, 于东明. PE/纳米SiO₂复合材料制备及性能. *塑料*, **2024**, 53(2), 15–19.
- 29 潘鹏程. 孔隙率、晶粒度对纯W导热导电性能的影响及W基材料导热性能模拟. 合肥工业大学硕士学位论文, 2023.
- 30 Butler, B.; Maynor, E.; Hurst, M. T.; Yadav, D. R.; Xie, K.; Singh, S. N.; Paramore, J. D. Tensile deformation and failure of tungsten single crystals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **2023**, 110, 106013.
- 31 刘小枚, 李秋影, 吴驰飞. 椰棕纤维/高密度聚乙烯复合材料的制备与性能. *塑料工业*, **2022**, 50(6), 185–190.
- 32 Baayad, S.; Eshshouba, Y.; Barhoumi, S.; Hlil, E. K.; Ez-Zahraoui, S.; Semlali, F. Z.; Mahfoud, T.; El Moussaoui, H.; El Achaby, M. High-density polyethylene composites filled with micro- and nano-particles of nickel ferrite: magnetic, mechanical, and thermal properties. *RSC Adv.*

- 2024, 14(26), 18750–18763.
- 33 Butler, B. G.; Paramore, J. D.; Ligda, J. P.; Ren, C.; Fang, Z. Z.; Middlemas, S. C.; Hemker, K. J. Mechanisms of deformation and ductility in tungsten—a review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **2018**, 75, 248–261.
- 34 陈逊, 黄宇峰, 张磊, 陈柏杉, 刘文胜, 马运柱. 超高应变率变形下纯钨的断裂失效行为和动态再结晶. *粉末冶金材料科学与工程*, **2022**, 27(5), 498–508.
- 35 黄丽, 郑旖旎, 吕亚非, 张金生. 不同混合方式对超高分子量聚乙烯复合材料中填料粒子分散性的影响. *北京化工大学学报(自然科学版)*, **2006**, 33(1), 105–107.
- 36 Li, R. Z.; Li, L.; Jiang, Y. Y. A physics-based nonlocal theory for particle-reinforced polymer composites. *Int. J. Mech. Sci.*, **2025**, 285, 109800.
- 37 唐毓婧, 姜志勇, 门永锋. 高密度聚乙烯的拉伸塑性形变与空洞化行为. *石油化工*, **2016**, 45(3), 346–351.
- 38 葛云鹏, 鲍瑞瑜, 薛富强, 刘芸, 骆朋, 惠亚妮. 高密度聚乙烯/碳化硅晶须复合材料的制备及导热性能研究. *塑料科技*, **2024**, 52(8), 45–48.
- 39 Hamzah, M.; Qadariyah, L.; Purniawan, A.; Hidayat, A. S.; Chitraningrum, N.; Taufany, F. Use of Ni/CNT particles as additive fillers in ebonite bipolar plates for proton-exchange membrane fuel cells. *ACS Omega*, **2024**, 9(43), 43513–43522.
- 40 Kaushal, S.; Singh, S.; Bohra, S.; Gupta, D.; Jain, V.; Kapoor, M. Sustainable microwave processing and surface characterization of powdered tungsten reinforced copper metal matrix (Cu-Wx) castings. *Results Surf. Interfaces*, **2024**, 16, 100249.
- 41 Choudalakis, G.; Gotsis, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *Eur. Polym. J.*, **2009**, 45(4), 967–984.