航空科学技术
Aeronautical Science & Technology
Jul. 25 2023 Vol. 34 No.07 63-72

# 基于MOF-801的高性能剪切增稠液的制备及防护性能研究

徐云起[1]，邸亚[2]，龚兴龙[1]，宣守虎[1]
1.中国科学技术大学 中国科学院材料力学行为和设计国家重点实验室，安徽 合肥 230027
2.航宇救生装备有限公司 武汉创新中心，湖北 武汉 430074

**摘　要：**航空服作为保护飞行员安全的重要个人防护设备，一直在不断改进和升级。如何在保证飞行员生命健康的前提下，实现航空服穿戴舒适化和轻质化，一直都是一个亟须解决的问题。剪切增稠液是一种新型智能材料，其具有独特的非牛顿流体特性，可有效吸收外来冲击从而实现缓冲效果。然而，现有研究中剪切增稠液体系亟待进一步优化，传统二氧化硅基剪切增稠效应也需要提高。基于此，本文以氯化氧锆为次级构筑单元，富马酸为侨联配体，得到具有高度结晶度和良好热稳定性的MOF-801纳米颗粒。将其与乙二醇溶液通过球磨法制备得到剪切增稠液。该产品表现出优异的剪切增稠性能，在相同质量分数下其性能优于传统二氧化硅基的剪切增稠液。同时，利用激波发生装置，研究发现剪切增稠液在超高速激波作用下，同样表现出由液体向固体的转变。最后，通过稀释后抽滤方法，将剪切增稠液与天然皮革紧密复合，所得复合结构表现出良好的能量耗散特性和缓冲减震特点。MOF-801基剪切增稠液不仅具有优异的剪切增稠性能，也为新一代防护服的仿生轻质化设计提供了新的方向。

**关键词：**金属有机框架材料；剪切增稠液；增稠机理；激波；防护应用；新型智能材料

**中图分类号：**V244.3　　**文献标识码：**A　　DOI：10.19452/j.issn1007-5453.2023.07.009

随着航空科学技术的迅猛发展，各种飞行器相继被研制出来，人们终于实现了自古以来的飞行梦想。但同时，人们也发现，飞行过程中环境复杂多变，飞行员往往需要面对紫外辐射、极端恶劣雷雨天气、高强度噪声和振动，以及剧烈冲击等多种不利环境[1-3]。因此，为保障飞行员在平时飞行和紧急情况下的生命安全，研究合适的个人防护装备，如防水防火防烟的航空服、防弹头盔、氧气面罩、弹射座椅等，就变得十分重要[4-6]。这些装备中，航空服作为一种保护飞行员生命健康和保证高效率执行任务的个人防护装备，一直以来都在不断地发展和进步。

随着飞行的速度越来越快，高度越来越高，为了更好地保护飞行员的安全，新一代航空服尝试将更多种类的防护需求集于一体，给飞行员以更加全面的防护[7]。同时，传统的航空服装比较笨重，对飞行员的活动和操作有一定的限制。新一代航空服选择采用更轻便、更柔软的材料，如碳纤维、凯芙拉，以及全新的制造工艺，让飞行员在飞行中更加舒适自如，并且能够更好地执行任务[8]。随着智能化的不断发展，一些航空服还加入智能化技术，如传感器、人工智能等来监测飞行员的生命体征、环境情况等，并根据实时数据提供更好的舒适性、保护性和保障任务执行效率[9-10]。

同时，剪切增稠液的独特特性也为智能航空服等领域的发展提供了新的可能性。剪切增稠液作为一种具有独特非牛顿流体特性的新型智能材料，其黏度在外力的冲击下将会迅速增加，可迅速由液态向固态转变，但是在撤去外力之后又可以迅速地回到原始的液体状态[11-12]。随着质量分数的不断增加，一些剪切增稠液甚至会发生从连续性剪切增稠到非连续性剪切增稠的转变。由于这种特殊的力学性能，剪切增稠液在控制装置、冲击吸收器、“液体”装甲、缓冲减振等众多领域具有很大的应用潜力[13-14]。

为了制备出更高性能剪切增稠液，在过去几十年里，研

收稿日期：2022-12-28；退修日期：2023-04-06；录用日期：2023-05-08
基金项目：航空科学基金(20200029079004)
*引用格式：Xu Yunqi，Di Ya，Gong Xinglong，et al.Study on preparation and protection performance of mof-801 based high performance shear thickening fluid[J].Aeronautical Science & Technology，2023，34(07)：63-72.徐云起，邸亚，龚兴龙，等.基于MOF-801的高性能剪切增稠液的制备及防护性能研究[J].航空科学技术，2023，34(07)：63-72.*

究人员从分散相和分散介质入手，投入了大量研究精力对剪切增稠的有关机理进行了深入探究。试验发现，分散相的体积、尺寸和外形，分散介质的黏度和添加剂，以及剪切增稠过程中外加磁场、电场等一系列因素，都会严重影响剪切增稠这一过程[15]。目前，剪切增稠液的分散相主要分为有机颗粒和无机颗粒两大类。无机颗粒中以实验室中合成使用的二氧化硅等纳米颗粒为主。其制备工艺较为成熟，相关的性能表征也较为充分，但是剪切增稠性能一般相对较弱。有机颗粒主要包括聚苯乙烯微球、聚丙烯胺微球和金属有机框架化合物等。金属有机框架化合物以其独特的大比表面及高的孔隙率，近年来在剪切增稠液领域大放异彩。吴宇轩等[16]创新使用ZIF-8作为分散相，将金属有机框架材料引入剪切增稠体系中，对这一类材料的剪切增稠机理进行了细致探究。然而，目前对于金属有机框架化合物的剪切增稠液研究较少，其性能分析也较为单一，新型金属有机框架化合物剪切增稠液的制备与性能提高亟待展开研究。

本文选择MOF-801金属有机框架化合物为分散相研制出新型剪切增稠液材料并进行了有关的探究。MOF-801是以氯化氧锆为次级构筑单元，富马酸为桥联配体，形成的一种具有多孔特性的笼装结构（见图1），其具有多个孔隙，包括一个大孔径（7.4Å）和两个小孔径（5.6Å，4.8Å）[17]。MOF-801同样具有较高的稳定性，在常见的介质如水和乙醇等有机溶剂中都可以较长时间地保存。结合文献[16]可知，金属有机框架化合物在分散于电解质体系中时，可以形成类似于微弹簧的结构，在受到压缩时溶剂进入孔隙之中，更容易发生由液态向固态的转变。而在解压时溶剂从孔隙中流出，恢复成为液体，这一过程可以达到能量大幅耗散的效果。

因此，本文以MOF-801纳米颗粒为分散相，选择乙二醇作为分散介质，通过球磨法制备得到了高性能剪切增稠液。系统观测了不同浓度剪切增稠液在高速激波冲击下的剪切增稠情况。最后将其与传统防护材料皮革进行复合，发现其可以明显增加皮革防护效果。这种高性能剪切增稠液为轻质仿生防护服的设计和生产提供了新的选择。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

试验原料主要有：反丁烯二酸（分析纯）、甲酸（98%）、乙二醇（EG，分析纯）、无水乙醇（分析纯）、正硅酸四乙酯

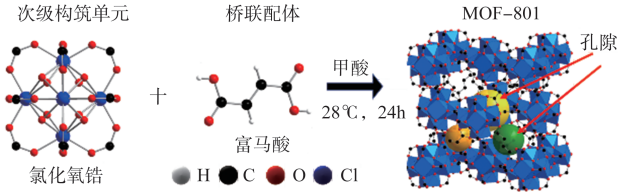



图1 MOF-801合成机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of MOF-801 synthesis mechanism

（TEOS，CP）、氨水（25%~28%）和氯化锆（98%）。所有的材料都是直接商业购买所得，在试验之前没有进一步处理。

### 1.2 MOF-801颗粒的制备

首先将21.5g的$ZrCl_4$溶解于300mL水中；随后依次加入120mL甲酸、10.5g的反丁烯二酸；使用150mL的去离子水依次将烧杯中剩余的样品和反应瓶壁上残留的样品冲洗进反应体系之中。将反应瓶密封，并置于28℃的恒温磁力搅拌水浴锅之中，转速调节为1000r/min，反应时间12h以上。将得到的样品进行离心，得到的沉淀通过去离子水和乙醇交替洗涤三次，从而得到MOF-801颗粒[17]。将合成的颗粒放在真空干燥箱中干燥过夜，使用前在100℃的真空干燥箱内进行活化处理以除去结合水，得到配制剪切增稠液所使用的MOF-801颗粒。

### 1.3 $SiO_2$颗粒的制备

在1000mL带有搅拌装置的三颈烧瓶中首先加入乙醇（601.6mL）、蒸馏水（67.3mL）和氨水（28.8mL），量取50mL的TEOS于烧杯中，再将二者置于28℃的水浴锅中保温30min，然后向烧瓶中逐渐加入烧杯中的TEOS。28℃水浴1000r/min搅拌状态下反应12h，离心得到的样品使用乙醇洗涤三次，在真空干燥箱中干燥过夜，得到所需的颗粒。

### 1.4 高性能剪切增稠液的制备

将一定质量的乙二醇溶液加入球磨罐中，然后将计算所得对应质量的MOF-801或者$SiO_2$缓慢加入其中，将球磨速率设定为15Hz，球磨12h以上。其间每隔一段时间取出球磨罐，将黏附于罐壁的样品刮下来继续球磨，保证样品均匀地分散在乙二醇中。将制备得到的悬浮液收集装入瓶子中备用。

### 1.5 皮革基剪切增稠复合材料的制备

首先，将皮革在乙醇中浸泡，超声除去纤维之间残余的填充物和表面商用染料，得到干净的皮革纤维。再将质量分数67%的剪切增稠液使用乙醇按1∶1比例进行稀释，在超声之后得到均匀的稀释液。通过负压抽滤装置将溶液抽滤进皮革内部，在40℃的烘箱中干燥乙醇得到最终的样品。

### 1.6 表征与测试

使用环境扫描电子显微镜（SEM）表征所得样品的表面微观形貌。使用透射电子显微镜（TEM）来表征样品内部的微观结构。使用X射线衍射仪（Smartlab）采集样品的XRD图谱。利用Diamond软件导出材料的理论XRD图谱。使用DTG-60H测试样品在空气条件下，以10℃/s的速度加热条件测试其热稳定性。

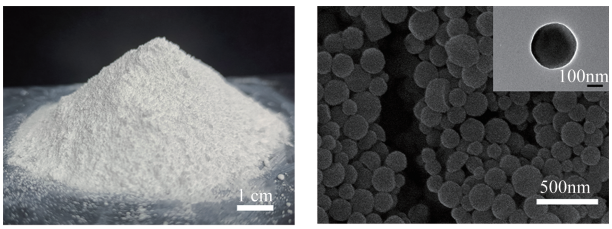
材料的有关流变性能使用商用流变仪（Anton paar's MCR302）进行测试，测试在25℃条件下进行，使用CP-20锥板转子施加切应力，间隙为0.085mm，在正式剪切前施加1min的预剪来使得样品被更加均匀地剪切。

在激波试验中，使用院系自研的激波管，并结合高速摄影进行分析。在落锤试验机上研究了复合材料在落锤（顶端为半球形，$\phi$=10mm，长度为105mm，重量（质量）为0.15kg）冲击下的抗冲击性能。试验过程中通过胶水将样品固定在底部的力传感器上，不断调节落锤的实际高度，记录落下瞬间的时间—受力曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MOF-801材料的形貌表征

本文通过改进的试验方法，制备出MOF-801纳米颗粒。放弃了原来的有机溶剂作为反应体系，而选择以氯化锆水解得到的锆原子为中心，富马酸为配体，经过水醇的交替清洗并真空干燥，得到最终的MOF-801纳米颗粒。由于是在常温和水相条件下一步法合成反应，整体流程更加方便、绿色和安全。图2(a)展示了一次反应后产品的产量，可以看出这种方法的产量很高，为10g左右，具有良好的工业化批量生产潜力。




(a) MOF-801一次产量　(b) MOF-801微观形貌照片

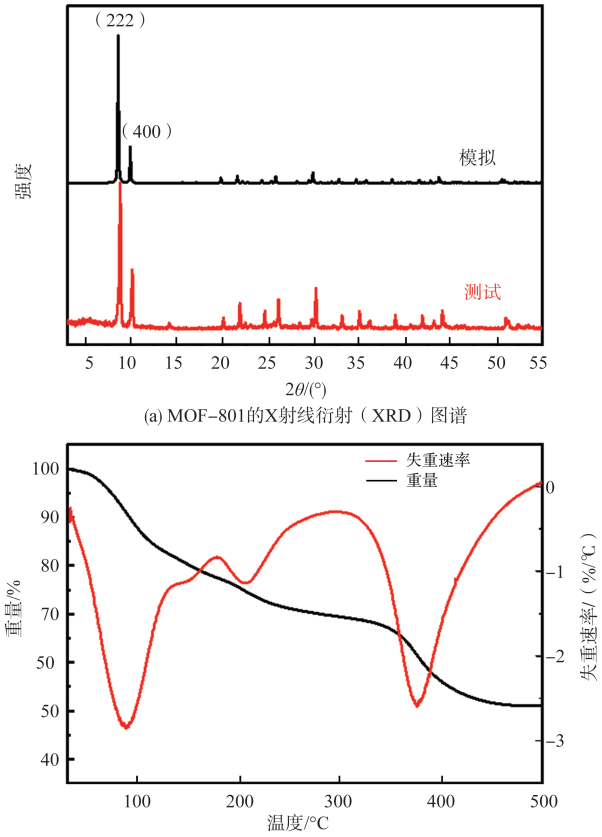
图2　MOF-801产量及其微观形貌照片

Fig.2　Production and microstructure photographs of MOF-801

为了探究MOF-801的合成效果，首先对其形貌进行了表征。试验制备出来的MOF-801微观形貌如图2(b)所示。所得材料为近球状，粒径的范围为100~300nm。整体比较规则，大小相对均一，稳定性也较好，彼此之间的轮廓清晰。图2(b)所示为采用透射电镜观测得到的MOF-801纳米颗粒的内部结构。由高倍率透射电镜图片发现MOF-801为实心结构，所以其孔隙应该是均匀分散在颗粒内部。

### 2.2 MOF-801材料的化学表征

XRD进一步证明MOF-801的成功制备。图3(a)为MOF-801晶体结构，可以看出合成的MOF-801的特征峰与使用软件模拟出来的XRD图谱吻合度很高。这表明了合成的纳米颗粒没有其他杂质，具有很高的纯度和结晶性。通过热重分析仪分析了MOF-801的热稳定性，如图3(b)所示。热重数据显示，MOF-801的重量（质量）损失大致为三个过程。第一过程发生在100℃之前。由于MOF-801具有大比表面积，其很容易从空气中吸收水分，因此这个阶段的重量损失主要是由吸附在表面的水分蒸发导致。第二阶段在200℃左右。这一过程中残留在MOF-801孔隙中的水和乙醇等物质从孔隙中逃逸，导致了质量进一步下降。最后一个阶段发生在320℃以后，是因为MOF-801的框架结构在高温下热裂解。以上结果表明，在非极端环境中，MOF-801是一种具有良好热稳定性的颗粒。




(a) MOF-801的X射线衍射（XRD）图谱

(b) MOF-801的热失重分析图谱

图3　MOF-801的XRD图谱和热失重图谱

Fig.3　XRD pattern and thermogravimetric pattern of MOF-801

### 2.3 不同浓度MOF-801基剪切增稠液的流变性能测试

使用商用流变仪(Anmn Paar's Physical MCR302)测试了不同浓度的以乙二醇作为分散介质的MOF-801基剪切增稠液在稳态剪切下的流变性特性。由图4(a)可以看出，不同浓度下，在达到临界剪切速率之前，所有浓度的样品都表现出明显的剪切变稀特性。当剪切的速率超过了临界值，悬浮液将发生不连续的剪切增稠现象，其黏度将上升数个数量级。图4(b)提取了不同浓度的初始黏度，随着浓度的不断增加，悬浮液的初始黏度开始只有小幅度的上升，但当质量分数超过67%之后，样品的初始黏度变得很大。当浓度从67%增加到68%时，初始黏度从4.4Pa·s瞬间增加到了56.7Pa·s。图4(b)展示了不同浓度的剪切增稠液的临界剪切速率。结果表明，临界剪切速率表现出强烈的质量分数相关效应，其随着质量分数的增加而降低。在低于临界质量分数时，悬浮液不表现出剪切增稠特性。然而，当质量分数从62%增加到68%时，临界剪切速率将从412.0$s^{-1}$降到1.4$s^{-1}$。随着浓度的增加，悬浮液所能达到的最大黏度也有显著增加。在质量分数为62%时只有51.6Pa·s，而质量分数增加到68%时则可以达到2000Pa·s以上。因此，粒子浓度是调控悬浮液剪切增稠性能的一个十分重要的参数。对剪切增稠液施加剪切时，分散在溶液中的颗粒彼此之间互相作用，在克服黏滞阻力之后，颗粒将聚集形成粒子簇，从而导致剪切增稠的发生。当浓度很高时，相邻粒子的平均距离会减小，流体润滑力更容易移动更多的粒子而形成更大的粒子簇。同时，在挤压形成团簇的过程中，一部分乙二醇被挤入孔隙中或者被裹在粒子簇中，使得体系中游离乙二醇数量减少，整体必然发生类固态的转变，从而实现更加优异的剪切增稠效果。总而言之，随着粒子浓度的增加，临界剪切速率降低，剪切增稠效应增强[16]。

接下来分析质量分数为64%的MOF-801基剪切增稠液的加卸载试验结果。如图5所示，当材料经历剪切增稠之后，黏度会快速上升，但当缓慢地卸下加载时，材料仍然能够恢复到原来的黏度，这说明基于MOF-801的剪切增稠行为是可逆的。这是因为在剪切增稠期间形成的团簇，能够在压力减少时重新组合和分散在分散相中。因此，即使经历了多次冲击，材料仍然能够保持其剪切增稠性能。

剪切增稠液有效的工况温度同样是值得关注的一个问题，为此我们测试了质量分数64%的MOF-801基剪切增稠液在不同温度下的剪切增稠性能。如图6所示，可以看出在15~65℃，材料均表现出显著的剪切增稠效应。所以在人体舒适的温度区间，MOF-801基剪切增稠液均可以

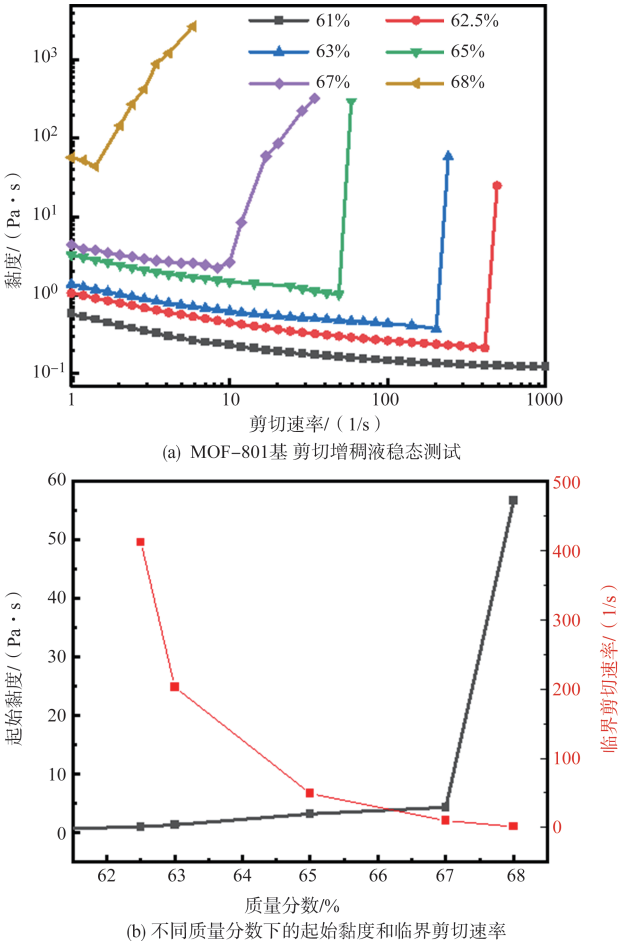



图4 MOF-801基剪切增稠液流变性能测试

Fig.4 MOF-801 based shear thickening fluid rheological performance test

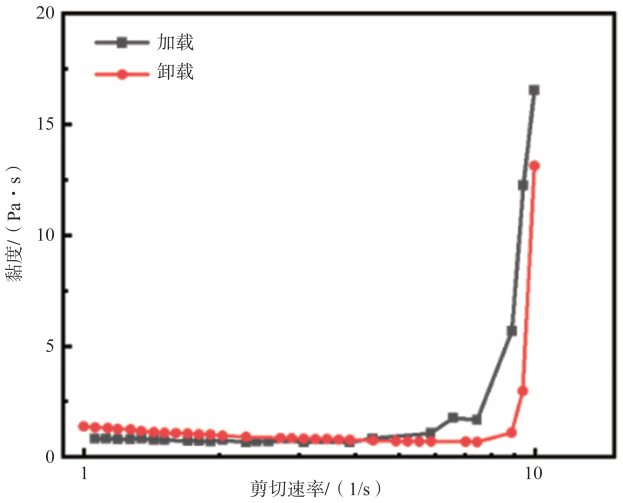



图5 MOF-801基剪切增稠液加卸载试验

Fig.5 MOF-801 base shear thickening fluid unloading and adding experiment

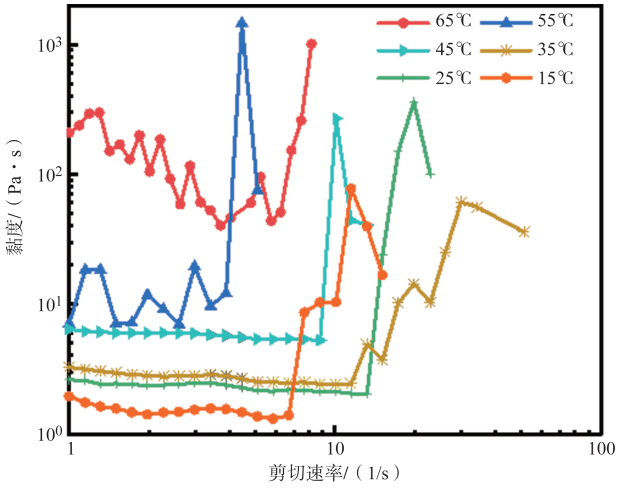



图6 不同温度下MOF-801基剪切增稠液流变性能测试

Fig.6 Rheological performance test of MOF-801 based shear thickening fluid at different temperatures

保持优异的性能。

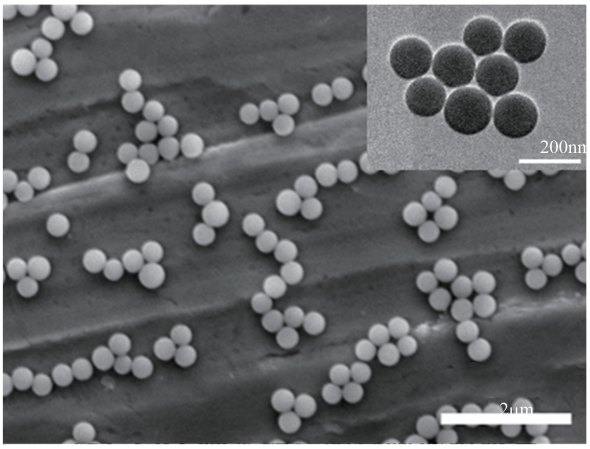
为了进一步研究MOF-801基剪切增稠液的优异性能，本文比较了乙二醇作为分散介质条件下，MOF-801纳米颗粒和$SiO_2$纳米球剪切增稠液流变性质的差异。如图7(a)所示，$SiO_2$纳米球是利用调整后的Stöber法，通过正硅酸四乙酯在碱性环境中水解生成得到的。合成的粒子都是球形的，分散性很好，没有团聚现象，大小也在150nm左右。由于MOF-801纳米颗粒和$SiO_2$纳米球粒径相似，可以减少粒径对结果的影响。

图7(b)显示，当$SiO_2$质量分数同样为67%时，其悬浮液仅仅表现出剪切变稀的特性，不会发生剪切增稠。质量分数继续增加到70%时也仅开始出现不连续的剪切增稠，且最大黏度仅为72.8Pa·s。相比之下，质量分数为63%的MOF-801基剪切增稠液和质量分数为70%的$SiO_2$基剪切增稠液具有相似的性能。当$SiO_2$基的剪切增稠液浓度再增加时，虽然剪切增稠效应会有所提升，但意味着分散介质材料的继续增加，也会使后续复合材料的相对质量进一步增大。综上，MOF-801基剪切增稠液的剪切增稠性能要优于$SiO_2$基剪切增稠液，说明独特多孔结构和大比表面积的MOF-801纳米颗粒很适合应用于研制高性能剪切增稠液。

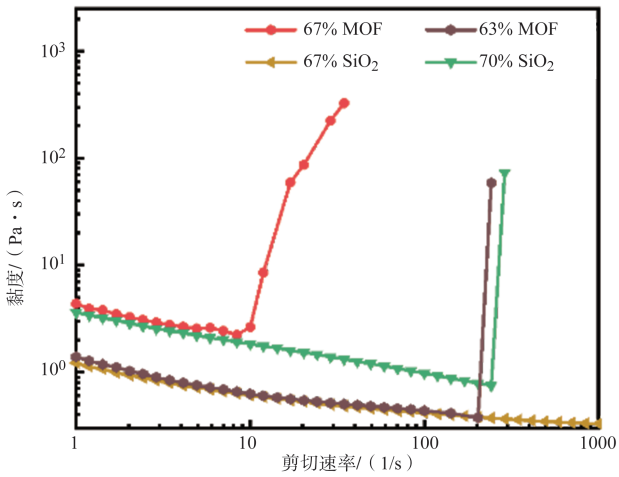
## 2.4 不同浓度MOF-801基剪切增稠液的激波冲击测试

飞行器在飞行的过程中如遇飞鸟撞击等一系列突发情况时，往往会面临超高速气流冲击的极端情况。为此我们采用自主搭建的激波冲击测试装置，探究在超高速气流作用下MOF-801基剪切增稠液的结构变化。

图8为高速激波冲击装置的原理示意图。通过声悬浮装置产生声驻波，在与物体相互作用时产生纵向的浮力以克服物体的重力，从而将剪切增稠液悬浮在激波管的出口处。将激波管远端用高分子薄膜封住，然后不断地通入高压气体，在达到特定气压之后高分子膜爆裂，产生大于*Ma* 1的高速激波，经过激波管整形之后，最后以方形激波的形式作用




(a) $SiO_1$纳米颗粒的微观形貌照片




(b) 剪切增稠液流变性能对比

图7 $SiO_2$纳米颗粒的微观形貌照片及剪切增稠液流变性能对比

Fig.7 Microscopic morphological photos of $SiO_2$ nanoparticles and comparison between rheological properties of shear thick ening liquids

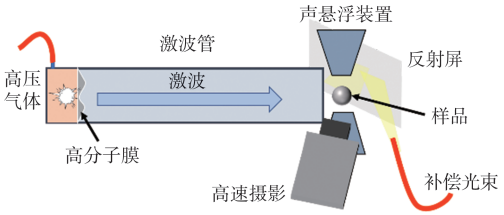



图8 激波冲击装置示意图

Fig.8 Schematic diagram of the shock wave impact device

在样品之上。利用反射屏和补偿光束提供明亮的视野，同时借助高速摄影以30000fps的帧率来捕捉液体在受到激波冲击时的实时变化。

试验前测试了激波试验中所用4个浓度剪切增稠液的剪切速率和黏度之间的关系。如图9所示，除了质量分数62%的剪切增稠液以外，其余的在低剪切速率的情况下都是不表现出剪切增稠现象的，这和前面分析的趋势是一致的。

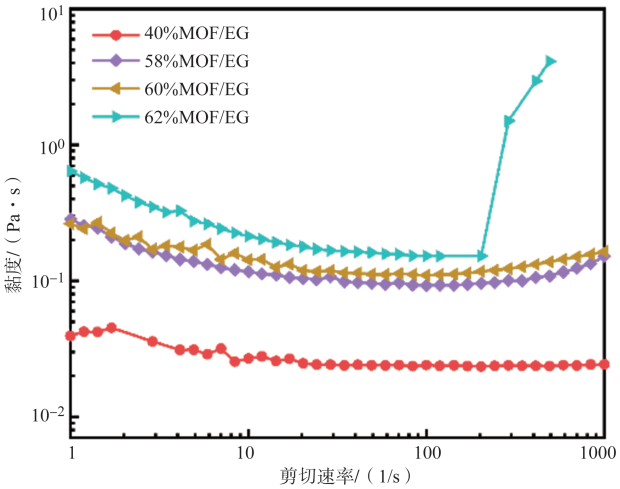


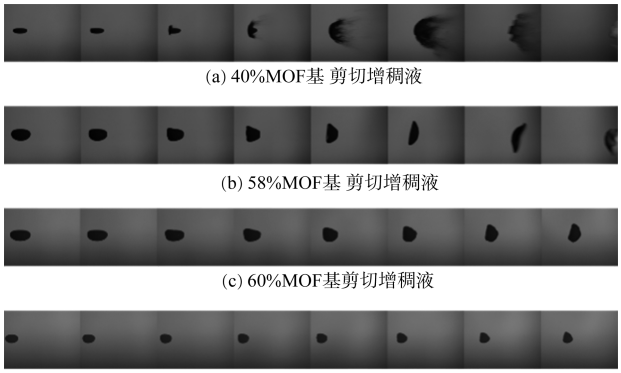

图9 激波试验中所用剪切增稠液黏度和剪切速率的关系

Fig.9 Relationship between viscosity and shear rate of shear thickening fluid used in shock wave experiments

在低浓度的情况下，当激波穿过样品时，其现象与文献[18]中冲击非牛顿液滴类似。图10(a)显示在激波与液滴接触的一瞬间，高速的气流将液体区部瞬间瓦解，随着波阵面的不断推进，液滴从前到后依次被破坏并抛洒开来。但是随着浓度的升高，即使在低剪切速率下不会发生增稠的液滴，在接触到高速冲击的激波时，还是会发生明显的类固态转变，如图10(b)所示。此时激波即使不能瞬间瓦解剪切增稠液滴，液滴也如同橡皮泥一样开始发生变形。随着激波的不断作用，液滴被逐渐拉长，直到飞出视野都没发生破碎。当浓度进一步升高，如图10(c)~图10(d)所示，液滴的整体形状在激波的作用下可以更好地得到保持，同时变形的程度也更小。这一独特的现象为我们首次发现，说明剪切增稠液在航空防护领域有着十分广阔的应用前景，也为新型高速气流冲击防护材料的开发提供了一种新的思路。

## 2.5 剪切增稠液复合皮革材料抗冲击性能

目前，剪切增稠系列的材料大多数是与凯芙拉等人造织物进行复合，通过增强纱线本身的强度或者改善纱线之间的相互作用力来实现复合材料整体性能的提高[19]。皮革作为传统的防护材料，其主体是由独特天然蛋白质纤维所交织的立体混合网络，在受到外力冲击时可以通过能量耗散达到保护的效果。当前研究中，剪切增稠材料直接和这类天然混合网络进行复合的报道相对较少，因此具有很高的研究价值。



(a) 40%MOF基 剪切增稠液

(b) 58%MOF基 剪切增稠液

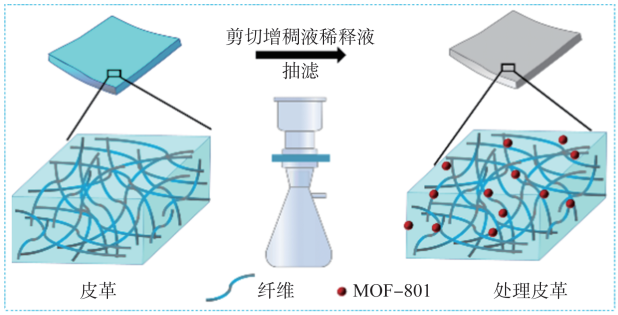
(c) 60%MOF基剪切增稠液

(d) 62%MOF基剪切增稠液

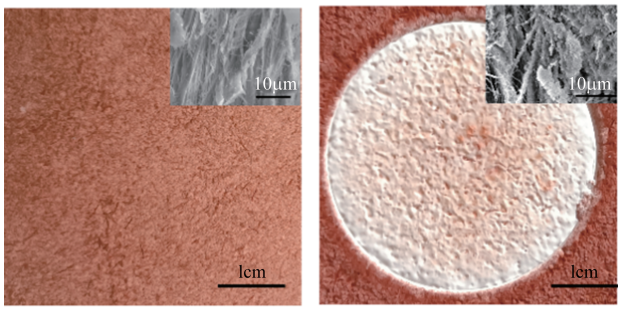
图10 MOF基剪切增稠液在激波作用下的试验照片（每张的间隔为200μs）

Fig.10 Experimental photo of MOF-based shear thickening fluid under the action of shock wave (The interval of each sheet is 200μs)

如图11(a)所示，本文通过稀释–抽滤的方法，将稀释




(a) 稀释–抽滤法制备剪切增稠液增强牛皮的制备工艺




(b) 处理前（左）和处理后（右）皮革的照片（插图为内部微观形貌）

图11 剪切增稠液增强皮革的制备工艺与皮革处理前后照片

Fig.11 Preparation process of shear thickening fluid enhanced leather and photographs of leather before and after treatment

过后的质量分数为67%的剪切增稠液抽滤进天然皮革的纤维网络之中，再将得到的样品放入40℃的烘箱中烘干乙醇，得到最终的样品。图11(b)分别为处理之前和处理之后的皮革的照片，而插图分别为原皮革和复合皮革样品的和扫描电子图像。可以看到原皮革之中拥有着明显的纤维网络。抽滤样品之后，每一根纤维都充满了剪切增稠液，这必然会增强单根纤维的强度。同时，也可以观察到纤维网络之间也有部分地方充满着剪切增稠液，这种不完全的填充，既保证了纤维网络的压缩缓冲空间，同时也增加了材料的吸收和耗散能量的潜力。

为了表征复合材料的防护和抗冲击特性，使用配备了力传感器的落锤试验机进行防护测试。图12是落锤试验机的照片和原理示意图。落锤的锤头质量为0.15kg，落锤高度为5~35cm。冲击锤头在导轨的引导下，以自由落体的形式作用在试样上。试样通过黏结固定在力传感器上，再将力传感器安装在金属基底上，通过电荷放大器来采集力传感器的电信号，进行有关试验分析。

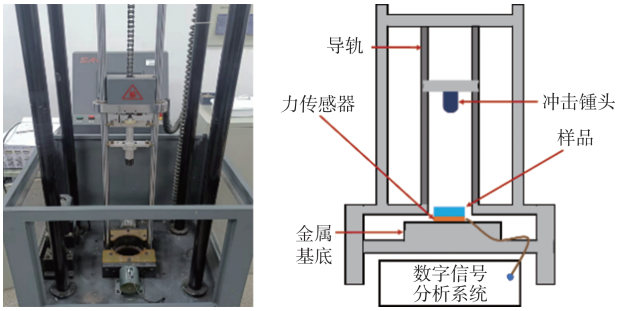



图12 落锤试验机的照片和原理图

Fig.12 The digital photo and the schematic diagram of drop hammer test equipment

图13为5~35cm的落锤高度下，金属底座、未处理皮革和复合皮革的冲击曲线。当力传感器上没有样品时，锤头撞击在其上时力会瞬间增大到一个最大值，然后又在很短的时间内回到0。但是在力传感器上放置了复合皮革之后，最大冲击力将会发生一个明显的下降。以上结果表明，受到冲击时，复合皮革材料吸收并耗散了一大部分的冲击能量，从而达到保护的效果。

为了进一步分析复合皮革的防护效果，我们将图中的数据进行了提取分析。如图14所示，在5cm、15cm、25cm和35cm落锤的高度下，由于皮革天然的缓冲效果，最大冲击力分别从226N、515N、665N、965N降到了157N、415N、600N、833N。使用剪切增稠液复合皮革之后，下落过程中的最大冲击力进一步有着明显的下降，分别为128N、290N、446N、627N。与不加入材料相比，复合皮革可以耗散超过35%的作用力，与天然皮革相比也有着超过10%的提升。这表明了剪切增稠液增强皮革材料和原来皮革相比，有着更好的吸收冲击能量的能力。

必须说明的一点是，曲线中的第二个峰是由锤头在

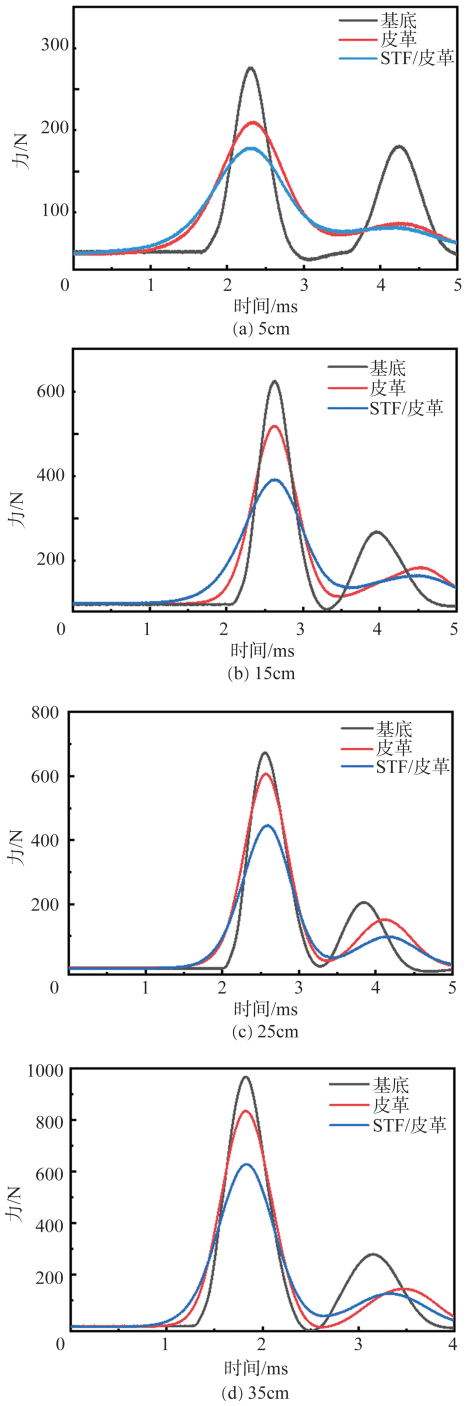



图13 不同高度下落锤试验得到的时间—力曲线图

Fig.13 Time-force curves obtained from drop hammer experiments at different heights

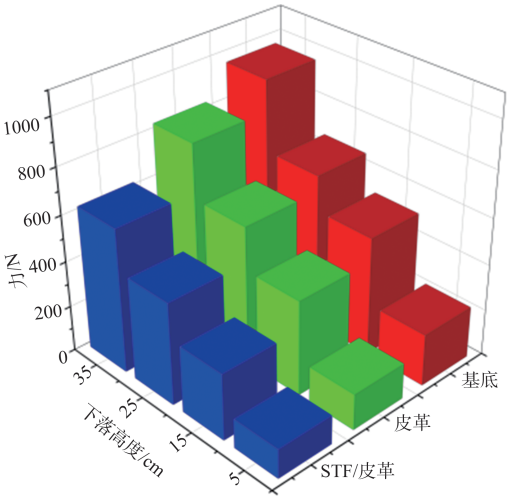



图14 不同高度和处理条件下落锤试验能量耗散情况

Fig.14 Energy dissipation in drop hammer experiments at different heights and treatment conditions

接触到力传感器之后回弹所导致的。只考虑第一个峰条件下的受力情况，以锤头接触试样的时间作为起点，力完全消失设为终点，两者之间的时间定义为缓冲时间，如图15(a)所示。如图15(b)所示，复合材料的缓冲时间和原来的皮革缓冲时间相近，基本保留皮革原始的缓冲特性，甚至还略有提升。最重要的是，剪切增稠皮革复合材料的缓冲时间也总是比金属基底要长，这说明复合材料具有良好的抗冲击性能和缓冲减震的特点，可以有效抵抗外来伤害，因而在新型航空飞行救援装备中具有广阔的应用前景。

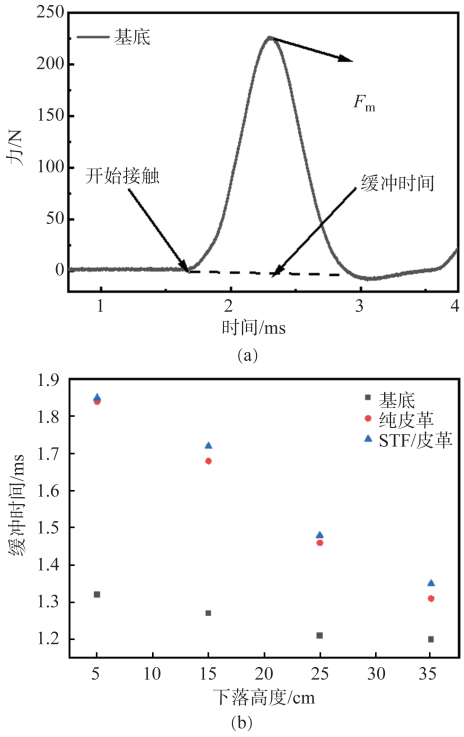



图15 金属基底、天然皮革和复合材料冲击下落缓冲时间的比较

Fig.15 Comparison between impact drop cushioning time for metal substrates, natural leather and composite materials

## 3 结论

本文首先通过富马酸配体和锆金属团簇的自组装形成具有高度结晶度和良好热稳定性的MOF-801纳米颗粒。以乙二醇分散介质，通过球磨法制备得到MOF-801基剪切增稠液。由于乙二醇分子链较小而MOF-801具有独特的孔隙结构，在剪切增稠过程中乙二醇得以进入MOF-801孔隙中，因此MOF-801基剪切增稠液的力学性能优于传统二氧化硅基剪切增稠液。同时，结合自主搭建的激波管等测试装置，观察到剪切增稠液在超高速激波作用下同样表现出剪切增稠现象。最后，通过稀释-抽滤法将剪切增稠液与天然皮革紧密复合，所得复合结构表现出良好的能量耗散特性和缓冲减振特点。本文制备得到的MOF-801基剪切增稠液具有优异的剪切增稠性能，其与天然牛皮能够研制出具有优异防护性能的复合皮革，该方法为新一代轻质仿生防护服的设计提供了一条新的途径。

## 参考文献

[1] 温天佑，詹泽深. 飞行员个体防护装备发展趋势[J]. 航空科学技术，1996(2):27-33.

Wen Tianyou, Zhan Zeshen. Pilot personal protective equipment trends[J]. Aeronautical Science & Technology, 1996 (2):27-33. (in Chinese)

[2] 胡静，巩翰林，司晓亮，等. 碳纤维复合材料雷电防护特性仿真及试验研究[J]. 航空科学技术，2022，33(1):98-106.

Hu Jing, Gong Hanlin, Si Xiaoliang, et al. Simulation and experimental research on lightning protection characteristics of carbon fiber composites[J]. Aeronautical Science & Technology, 2022,33(1):98-106. (in Chinese)

[3] 忻志明. 直升机航空救生装备发展研究与设想[J]. 航空科学技术，2005(5):3-4.

Xin Zhiming. The research and design about the development of helicopter lifesaving equipment[J]. Aeronautical Science & Technology, 2005(5):3-4. (in Chinese)

[4] 邓少求，陈卫东. 飞行员的个体防护救生装备[J]. 中国个体防护装备，2003(6):27.
Deng Shaoqiu, Chen Weidong. Pilot's personal protective life-saving equipment[J]. China Personal Protection Equipment, 2003(6):27. (in Chinese)

[5] 姚娟，刘长明. 高空飞行密闭服装：飞行员和宇航员个体防护装备系列介绍[J]. 中国个体防护装备，2010(5):52-55.
Yao Juan, Liu Changming. High altitude flight containment clothing: Introduction to the pilot and astronaut personal protective equipment series[J]. China Personal Protective Equipment, 2010(5):52-55. (in Chinese)

[6] 周昊，宋亚丽，冯志杰，等. 基于ADAMS的弹射座椅弹射出舱姿态研究[J]. 航空科学技术，2021，32(2):66-73.
Zhou Hao, Song Yali, Feng Zhijie, et al. Research on ejection attitude of ejection seat based on ADAMS[J]. Aeronautical Science & Technology, 2021,32(2):66-73. (in Chinese)

[7] 吴国栋，邱婧，王纳新. 一种阻燃冬季飞行服面料的设计与评测[J]. 上海纺织科技，2022，50(9):23-26.
Wu Guodong, Qiu Jing, Wang Naxin. Design and evaluation of a kind of flame retardant winter flight clothing fabric[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2022, 50(9): 23-26. (in Chinese)

[8] 张荣. 飞行员防护服面料性能及特点[J]. 产业用纺织品，2004，22(11):18-20.
Zhang Rong. Performance and characteristics of protecting clothing for pilots[J]. Technical Textiles, 2004, 22(11): 18-20. (in Chinese)

[9] 刘荣，姜南. 头颈部防护装置对头颈部损伤的影响分析[J]. 航空科学技术，2022，33(11):84-89.
Liu Rong, Jiang Nan. Analysis on the effect of head and neck protection device on head and neck injury[J]. Aeronautical Science & Technology, 2022,33(11):84-89. (in Chinese)

[10] 徐大文，吴青聪，陆龙海. 面向航空防护救生的软质外骨骼助力控制策略研究[J]. 航空科学技术，2020，31(8)：68-72.
Xu Dawen, Wu Qingcong, Lu Longhai. Research on assistance control strategy of soft exoskeleton for aviation rrotection and lifesaving[J]. Aeronautical Science & Technology, 2020, 31(8): 68-72.(in Chinese)

[11] Barnes H. Shear-thickening ("dilatancy") in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in newtonian liquids [J]. Journal of Rheology, 1989, 33(2): 329-366.

[12] Brown E, Forman N A, Orellana C S, et al. Generality of shear thickening in dense suspensions[J]. Nature Materials, 2010, 9 (3): 220-224.

[13] Zhang X Z, Li W H, Gong X L. The rheology of Shear Thickening Fuid (STF) and the dynamic performance of an STF-filled damper[J]. Smart Materials and Structures, 2008, 17 (3): 35027-35034.

[14] Kang T J, Kim C Y, Hong K H. Rheological behavior of concentrated silica suspension and its application to soft armor [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(2): 1534-1541.

[15] 刘梅. 剪切增稠液性能优化与应用研究 [D]. 合肥：中国科学技术大学，2019.
Liu Mei. Study on rheologicaI performance optimization and application of shear thickening fluid [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019. (in Chinese)

[16] Wu Y X, Jiang W Q, Gong X L, et al. High performance zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) based suspension: Improving the shear thickening effect by controlling the morphological particle-particle interaction[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31: 70-77.

[17] Gesa Z, Hendrik A S, Peter B, et al. A water-born Zr-based porous coordination polymer: Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 203: 186-194.

[18] Theofanous T G. Aerobreakup of newtonian and viscoelastic liquids[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2011, 43: 661-690.

[19] Cao S S, Xuan S H, Gong X L, et al. The CNT/PSt-EA/Kevlar composite with excellent ballistic performance[J]. Composites Part B, 2020, 180: 107793.

# Study on Preparation and Protection Performance of MOF−801 Based High Performance Shear Thickening Fluid

Xu Yunqi[1], Di Ya[2], Gong Xinglong[1], Xuan Shouhu[1]

*1. CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China*

*2. Wuhan Innovation Center, AVIC Aerospace Life-Support Industries, Ltd., Wuhan 430074, China*

**Abstract:** As an important personal protective equipment to protect the safety of pilots, aviation suits have been constantly improved and upgraded. However, the simultaneous realization of the comfort and light weight of aviation suits while ensuring the health and safety of pilots has always been a pressing issue to be solved. As a new type of intelligent material, shear thickening fluid has unique non-newtonian fluid properties that can effectively absorb external impacts and achieve cushioning effect. However, the shear thickening fluid system in existing studies needs to be optimized and the shear-thickening effect of the traditional silica-based STF also needs to be improved. In this paper, MOF-801 nanoparticles with high crystallinity and good thermal stability were prepared by using zirconium oxychloride as a secondary building block and fumaric acid as an overseas ligand. The shear thickening fluid was prepared by ball milling with ethylene glycol solution, and the final product exhibited excellent shear thickening performance, which is much better than the traditional silica-based shear thickening fluid with the same mass fraction. At the same time, in combination with the faculty shock wave generation device, it was observed that the shear-thickening fluid exhibited the same transition from liquid to solid under the action of ultra-high speed shock waves. Finally, the shear thickening solution was closely compounded with natural leather by dilution-filtration method. The composite structure exhibits good energy dissipation characteristics as well as cushioning and vibration damping effects. The MOF-801-based shear thickening fluid prepared in this paper not only has excellent shear thickening performance, but also provides a new direction for the design of a new generation of lightweight protective aviation suits.

**Key Words:** metal-organic frameworks; shear thickening fluid; thickening mechanism; shock wave; protective application; new type intelligent material

**Received:** 2022-12-28; **Revised:** 2023-04-06; **Accepted:** 2023-05-08

**Foundation item:** Aeronautical Science Foundation of China(20200029079004)