

基于MOF衍生碳材料的乒乓球拍胶皮表面改性及其摩擦学行为研究

魏 翀

(中北大学 体育学院, 山西 太原 030051)

摘要: 传统乒乓球拍胶皮在长期击球摩擦与热氧老化条件下易出现摩擦性能漂移, 且常存在抓球能力(摩擦)与回弹(耐久)难以兼顾的问题。为提升胶皮摩擦稳定性与耐老化能力, 本文以金属有机框架材料 HKUST-1 为前驱体, 经高温碳化制备 Cu/C 复合多孔碳材料(MOFs-C), 并将其按不同比例掺入丁苯橡胶(SBR)基体构建复合胶皮膜。通过 SEM、XRD 等表征可知, MOFs-C 在碳化后仍保持类八面体颗粒形貌与晶体特征, 且表面形成多孔粗糙结构, 有利于提高比表面积与界面作用位点。在模拟实际使用的加速老化与摩擦测试中, 纯 SBR 膜的摩擦系数由 0.75 升至 1.32, 而 SBR/MOFs-C 复合膜摩擦系数维持在 0.77~0.82 范围内。结果表明, MOFs-C 的多孔结构与填料-橡胶界面共同作用可降低氧气在橡胶中的有效扩散并抑制分子链热氧降解, 从而使胶皮在反复摩擦条件下保持更稳定的表面摩擦学行为。本文为 MOF 衍生多孔碳材料在运动器材胶皮耐久摩擦调控中的应用提供了参考。

关键词: 金属有机框架材料; 乒乓球胶皮; 摩擦系数; 抗老化

中图分类号: TH117.1

文献标识码: A

doi: 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2026.01.0019

引用格式: 魏翀. 基于 MOF 衍生碳材料的乒乓球拍胶皮表面改性及其摩擦学行为研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2026, 47(3): 297-305.

WEI Chong. Surface modification and tribological behavior of table tennis racket rubber based on MOF derived carbon materials[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2026, 47(3): 297-305.

Surface Modification and Tribological Behavior of Table Tennis Racket Rubber Based on MOF Derived Carbon Materials

WEI Chong

(School of Physical Education, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Traditional table tennis rubbers are prone to friction performance drift under prolonged ball-striking friction and thermal-oxidative ageing conditions, and often present the challenge of balancing grip capability (friction) with rebound (durability). To enhance the friction stability and ageing resistance of rubber surfaces, this study utilized the metal-organic framework material HKUST-1 as a precursor. Through high-temperature carbonisation, a Cu/C composite porous carbon material (MOFs-C) was prepared. This material was then incorporated into a styrene-butadiene rubber (SBR) matrix at varying ratios to construct composite rubber films. Characterisation via SEM, XRD and other methods indicates that MOFs-C retains its octahedral-like particle morphology and crystalline features after carbonisation, while

收稿日期: 2025-01-26

基金项目: 中央引导地方科技发展专项(YDZJSX2021A024)

作者简介: 魏 翀(1981—), 男, 讲师, 硕士, 主要从事专业思想政治教育的研究。E-mail: 394749496@qq.com。

developing a porous, rough surface structure conducive to enhancing specific surface area and interfacial interaction sites. In accelerated ageing and friction tests simulating actual usage conditions, the coefficient of friction for pure SBR membranes increased from 0.75 to 1.32, whereas the SBR/MOFs-C composite membranes maintained a coefficient of friction within the range of 0.77 to 0.82. The results indicate that the synergistic interaction between the porous structure of MOFs-C and the filler-rubber interface reduces the effective diffusion of oxygen within the rubber and inhibits thermal-oxidative degradation of molecular chains. This enables the rubber to maintain more stable surface tribological behaviour under repeated friction conditions. This study provides a reference for the application of MOF-derived porous carbon materials in regulating the durable friction properties of sports equipment rubber.

Key words: metal-organic framework materials; table tennis rubber; friction coefficient; anti-aging

0 引言

乒乓球运动对器材性能具有高度敏感性,球拍胶皮作为球—拍接触界面的关键部件,其摩擦学行为直接影响击球过程中的抓球能力、出球旋转与落点控制的一致性^[1-3]。在实际使用工况下,胶皮表面长期经历反复摩擦剪切、局部温升以及空气环境作用,易发生热氧老化、表面微裂纹与黏弹特性改变,从而导致摩擦系数随时间漂移或波动增大,最终表现为旋转能力衰减或手感不稳定^[4-5]。因此,如何在保持胶皮力学与回弹性能的同时实现摩擦性能的长期稳定,是胶皮材料改性中亟待解决的核心问题。

围绕橡胶摩擦与耐久性提升,现有研究主要沿两条路径展开:一是橡胶基体配方与传统填料调控,二是新型碳基功能填料的引入。传统增强填料如炭黑、二氧化硅等可通过提高橡胶模量与能量耗散能力改善耐磨性,并在一定条件下提升界面的摩擦水平;纳米碳材料(如石墨烯、碳纳米管)因高比表面积和优异的界面作用,被广泛用于改善复合橡胶的力学强度、导热性与摩擦磨损性能。柴辉等^[6]的研究表明,将金属与无机纳米填料以1:1的配比复配,可协同优化丁苯橡胶的综合性能,使其附着力达5.6 MPa,拉伸强度达24.7 MPa,并在干摩擦条件下将平均摩擦系数降至0.328,显著提升了耐磨性。张煜焜等^[7]研究发现,丁腈橡胶改性酚醛树脂基摩擦材料(NBR-PF)在高温下表现出优异的摩擦稳定性,其在350℃时摩擦系数仍保持在0.41,热衰退率仅为6.06%,远优于丁苯橡胶改性材料(SBR-PF)。然而,现有改性策略普遍存在两方面局限:高填充或强增强往往导致材料硬度上升、回弹降低、加工性能恶化,难以同时实现“摩擦增强与弹性/手感保

持”;此外,热氧老化条件下摩擦学行为的系统研究仍相对不足,尤其是老化导致的分子链断裂与表面氧化对界面粘着和黏弹耗散机制的影响尚缺乏深入认识。对于乒乓球胶皮这类柔性摩擦界面而言,长期服役条件下摩擦系数的稳定性往往比单次测试的高摩擦值更具工程意义。

金属-有机框架材料(MOFs),这类由金属离子与有机配体自组装而成的多孔晶体,凭借超高比表面积、可调孔隙结构与丰富化学活性位点,正成为材料领域的研究热点^[8-9]。其中, HKUST-1($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)作为经典铜基MOF,因良好的化学稳定性与可加工性,已在催化、气体吸附等领域崭露头角^[10-12]。研究发现,通过惰性气氛下的可控热解碳化, MOFs可衍生出结构独特的多孔碳基复合材料,这类材料既保留了前驱体部分有序的孔道结构,又能在碳基质中高度分散金属/金属氧化物纳米颗粒,从而兼具比表面积高、机械强度优异与表面可调节的特性^[13-16]。然而,目前MOF衍生碳材料在聚合物复合体系中的应用仍主要集中在刚性基体或功能涂层领域^[17-18],在柔性橡胶尤其是运动器材橡胶中的研究极为有限,其微观结构(孔结构、金属相形态与分散)对橡胶“老化—摩擦稳定性”演化规律的影响机制尚缺乏系统性研究与统一的评价方法^[19-24]。

针对上述研究,本文以丁苯橡胶(SBR)为乒乓球胶皮基体,通过系统制备HKUST-1衍生Cu/C复合材料并将其作为功能填料引入基体,重点探究不同老化程度下Cu/C填料对胶皮摩擦系数长期稳定性的调控规律及其作用机制。与已有橡胶填料改性或单一碳材料改性研究相比,本工作的独特贡献在于:1)将MOF衍生碳材料用于柔性SBR胶皮的摩擦稳定性调控,实现了多孔碳骨架与原位分散金属纳米相的协同作用;2)建立了“老化—摩擦系数漂移”的关联评价方法,弥补了现有研究对热氧老化条

件下摩擦行为关注不足的缺陷;3)在保持胶皮力学与回弹性能的前提下,实现了摩擦系数的长期稳定调控,为高性能乒乓球胶皮的材料设计提供了新思路。

1 实验方案

本文围绕“MOF 前驱体制备—衍生碳材料构筑—复合胶皮成膜—分级老化—摩擦学评价—结构表征与机理分析”的技术路线开展研究。首先,合成 Cu-MOFs,并在 N_2 气氛下碳化制得 Cu/C 复合衍生碳材料(MOFs-C)。随后,将质量分数分别为 3%、5% 和 7% 的 MOFs-C 掺入丁苯橡胶(SBR)基体制备 SBR-MOFs 复合膜,并以纯 SBR 膜作为对照。通过系统比较不同掺量下复合膜的摩擦系数、老化稳定性及力学性能,揭示 MOFs-C 含量与摩擦学行为之间的规律关系。为模拟服役过程中的化学氧化与光老化作用,样品依次经历 NaClO 溶液浸泡老化与 UVA-340 紫外辐照老化,构建不同老化等级样品。最后,在室温干摩擦条件下测试摩擦系数变化,并结合 SEM 与 XRD 表征结果建立“结构特征—老化行为—摩擦响应”的对应关系。

1.1 试剂与材料

三水合硝酸铜($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 质量分数为 99.9%)、均苯三甲酸(H_3BTC , 质量分数为 99.9%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯)及

乙醇(C_2H_5OH , 分析纯),均购自天津市北辰方正试剂厂。实验用水为实验室自制去离子水。

1.2 设备与仪器

摩擦系数通过 MFT-5000 型高速摩擦试验机进行评估。试验在室温干摩擦条件下进行,法向载荷为 10 N,滑动速度为 0.2 m/s,采用平-平往复滑动接触方式,上试样为 GCr15 轴承钢板,表面粗糙度 $Ra \leq 0.1 \mu m$,尺寸为 30 mm×30 mm×5 mm,硬度 62 HRC,双面平行研磨以保证均匀接触,下试样为 SBR 膜/SBR-MOFs 复合膜,粘贴于专用夹具并确保测试面平整。往复行程设定为 10 mm,总测试时间为 600 s,对应总滑动距离 120 m,共 3 000 次往复循环。测试在室温(23 ± 2)℃、相对湿度(45 ± 5)% 的条件下进行。摩擦系数由力传感器/数据采集模块实时记录,采样频率为 100 Hz,为排除跑合阶段的影响,取 100~600 s 内的算术平均值作为稳态摩擦系数,同时计算该时段内的标准差以表征摩擦系数的波动幅度。其测量原理与摩擦系数计算方式如图 1 所示。样品微观形貌通过 Zeiss Sigma 300 场发射扫描电子显微镜进行观察,测试加速电压为 15 kV;利用 SmartLab 9 kW 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行表征。采用 Cu $K\alpha$ 射线源($\lambda = 0.154 06 \text{ nm}$),扫描方式为连续扫描,利用 Jade 6.0 软件及 PDF 标准卡片对衍射图谱进行物相鉴定。

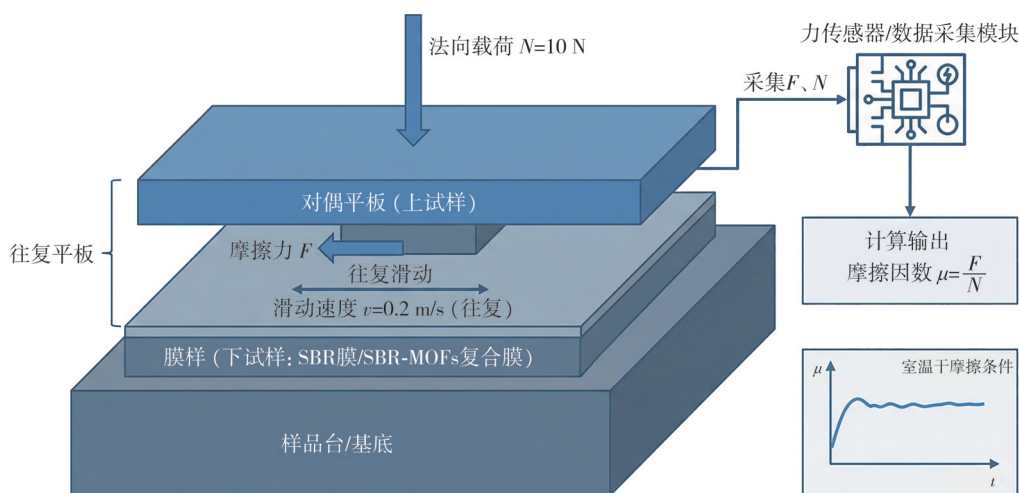


图 1 摩擦测试实验原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram illustrating the principle of friction testing

1.3 Cu-MOFs 基碳材料的制备

配置 DMF/乙醇/去离子水的体积比为 1:1:1 的混合溶剂,称取 2.18 g 三水合硝酸铜溶于

30 mL 混合溶剂中,置于 50 mL 烧杯中,磁力搅拌至完全溶解,记为溶液 A。称取 1.05 g 均苯三甲酸溶于另外 30 mL 混合溶剂中,搅拌至完全溶解,记为溶液 B。在持续搅拌下,将溶液 B 缓慢倒入

溶液A中,持续搅拌30 min,确保混合均匀。将上述混合溶液转移至100 mL聚四氟乙烯反应釜中,置于烘箱中,在85℃下恒温反应24 h后自然冷却至室温。将产物通过布氏漏斗进行抽滤分离,利用DMF溶液清洗3次,无水乙醇清洗3次。随后将产物置于60℃真空干燥箱中干燥12 h,得到活化的Cu-MOFs多孔材料。

采用SX2-12-10N型箱式马弗炉对HKUST-1样品进行热处理。将样品以5℃/min的速率升温至800℃,并在N₂气氛下保温2 h,随后随炉冷却至室温,得到碳化后的Cu-MOFs-C材料。

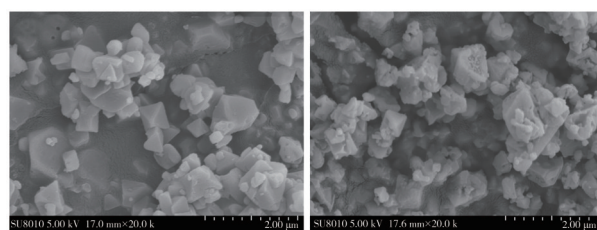
将SBR溶解于甲苯中,置于60℃水浴内持续磁力搅拌8 h,制得澄清、均一的黏稠SBR溶液(记为溶液C)。分别称取相当于SBR质量3%、5%和7%的Cu-MOFs-C粉末,缓慢加入溶液C中。使用超声波细胞破碎仪在冰浴条件下对混合体系超声处理60 min,随后转移至室温环境,避光、密封条件下磁力搅拌24 h,使MOFs颗粒充分且稳定地分散,制得SBR/MOFs复合溶液(记为溶液D)。

分别以纯SBR溶液和不同掺量的复合溶液为前驱液,利用匀胶机在基片上旋涂成膜。所得湿膜置于60℃鼓风干燥箱中热处理4小时,最终得到纯SBR膜,以及MOFs-C质量分数分别为3%、5%、7%的SBR/MOFs-C复合膜,分别标记为SBR、SBR-MOFs-3%、SBR-MOFs-5%和SBR-MOFs-7%。

2 实验结果与分析

2.1 形貌分析

从图2(a)中可以看出,所制备的Cu-MOFs呈现出规整的八面体几何形貌,表面平整光滑。由图2(b)可以看出Cu-MOFs-C经过高温碳化处理后,材料整体仍较好地维持了原有的八面体骨架结构,但其表面形貌发生显著变化,由光滑致密转变为粗糙多孔的结构特征。这种表面结构的演变主要源于高温条件下有机配体的热解与逸出,从而在材料内部与表面形成丰富的孔隙结构。从尺寸分布来看,碳化前后材料的粒径范围基本保持一致,大致分布在0.5~2 μm,说明碳化过程未引起颗粒整体尺度的显著改变,主要作用于材料微纳结构的重组与孔隙的生成。该结构特征有助于提升材料的比表面积和活性位点数量。



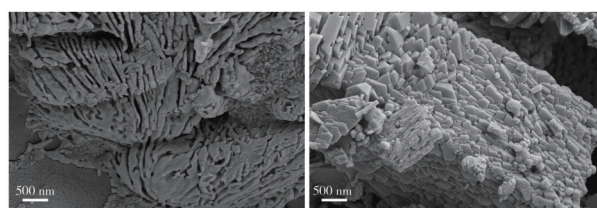
(a) Cu-MOFs的SEM图

(b) Cu-MOFs-C的SEM图

图2 Cu-MOFs和Cu-MOFs-C的SEM图

Fig. 2 SEM images of Cu-MOFs and Cu-MOFs-C

如图3所示,纯SBR膜表面以相对连续的条带状结构为主,局部可见沟槽与孔隙,但整体形貌较为单一;而SBR-MOFs-3%样品表面出现更多尺度更小、棱角更明显的颗粒凸起,且在基体表面呈较均匀的覆盖与嵌入分布,使表面粗糙度与微观起伏显著增加。这种“粗糙化—多尺度结构”变化表明MOFs-C填料能够在胶皮表面或近表层形成微结构增强效应:一方面提高了真实接触界面的几何嵌合作用与剪切阻力,另一方面为界面提供了更多的有效作用位点,从而有利于提升摩擦响应的一致性与稳定性。上述形貌差异为后续摩擦系数变化规律提供了微观结构依据。



(a) SBR膜

(b) SBR-MOFs-3%

图3 SBR膜和SBR-MOFs-3%的SEM对比图

Fig. 3 Comparison of SEM images before and after modification

2.2 晶体结构分析

通过X射线粉末衍射(PXRD)对样品的晶体结构进行了分析。如图4所示,Cu-MOFs所得衍射图谱中呈现出一系列尖锐且强度较高的衍射峰,分别对应晶面指数为(200)、(220)、(222)和(400)的衍射特征^[25]。这些特征峰的出现,与HKUST-1的标准衍射谱图高度吻合,证实了样品具有立方晶系的晶体结构。从Cu-MOFs-C曲线可以看出,碳化后样品的衍射峰位置和相对强度与碳化前的Cu-MOFs相比变化不大,表明在800℃惰性气氛下,材料的基本晶体骨架结构得到了较好保持,未发生显著物相转变。这一结果与SEM中八面体形貌的现象相一致,为后续复合胶

皮中维持多孔与界面作用提供了晶体学依据。

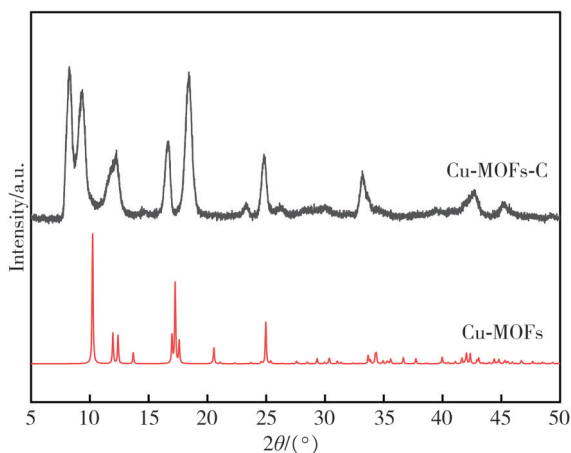


图 4 Cu-MOFs 与 Cu-MOFs-C 的 X 射线粉末衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Cu-MOFs and Cu-MOFs-C

衍射峰的峰型十分尖锐,半高宽较窄,表明所制备样品结晶度良好,晶格结构完整,晶体成型性高,内部缺陷较少。这种高度的结晶性通常有利于材料的结构稳定性以及电子/离子的传输,进一步说明了该材料在微观形貌与晶体结构上均具有高度有序性,为其潜在的功能应用提供了坚实的结构基础。

2.3 BET 分析

MOFs-C 材料的比表面积与孔结构通过 N_2 吸附-脱附等温线进行表征,结果如图 5 所示。

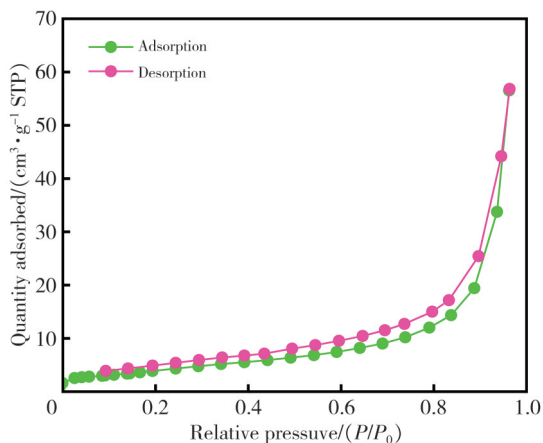


图 5 77 K 下 Cu-MOFs-C 的氮气吸附-脱附等温线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Cu-MOFs-C at 77 K

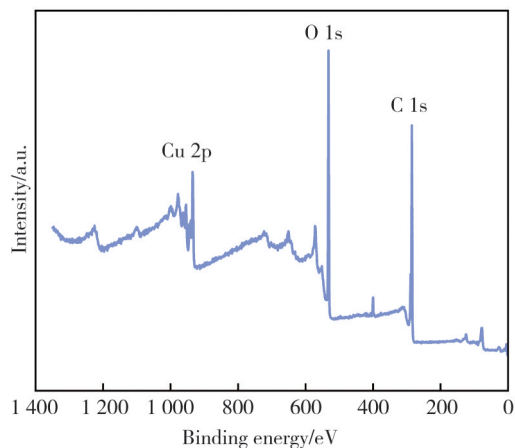
该材料呈现典型的 IV 型等温线特征,并在较高相对压力 ($P/P_0 > 0.8$) 区域出现明显的滞后回线,表明 MOFs-C 具有介孔结构。吸附曲线在低

压区 ($P/P_0 < 0.1$) 上升较为平缓,说明材料中微孔含量较少;而在中高压区吸附量迅速增加,脱附支与吸附支之间形成 H3 型滞后环,表明材料主要由狭缝状介孔和颗粒堆积形成的孔隙构成。MOFs-C 的比表面积为 $215 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$,这种多孔结构有利于在橡胶基体中形成更多的界面接触和物理嵌锁,同时可提高老化介质扩散的曲折度,从而对复合膜的摩擦稳定性和抗老化性能产生积极影响。

2.4 XPS 分析

XPS 分析用于表征 Cu-MOFs-C 材料的表面化学组成与元素价态。如图 6(a) 所示,全谱扫描清晰显示了材料中存在 C、O 和 Cu 三种元素,表明 Cu-MOFs-C 前驱体经高温碳化后成功转化为含铜的碳基复合材料。图 6(b) 中 C 1s 高分辨谱可分解为 284.8 eV 和 288.4 eV 两个峰,分别归属于 C—C 键 (sp^2 杂化碳) 和 O—C=O 基团,说明碳化后形成了以石墨化碳为主的骨架,同时保留了少量含氧官能团。图 6(c) 所示 O 1s 谱在 531.70 eV 和 533.50 eV 处出现两个峰,分别对应 C=O 和 C—OH,进一步证实了材料表面存在一定数量的含氧官能团。图 6(d) 中 Cu 2p 高分辨谱在 934.2 eV 和 954.1 eV 处分别对应 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 特征峰,且伴随明显的卫星峰 (941.8 eV 和 944.4 eV),表明铜元素主要以 Cu^{2+} 形式存在,推测为碳化过程中原位生成的 CuO 或 Cu_2O 纳米颗粒。

这些结果证实了 Cu-MOFs-C 材料由多孔碳基质与高度分散的铜氧化物纳米相组成,有望在橡胶复合体系中发挥界面调控与摩擦稳定作用。



(a) 全谱

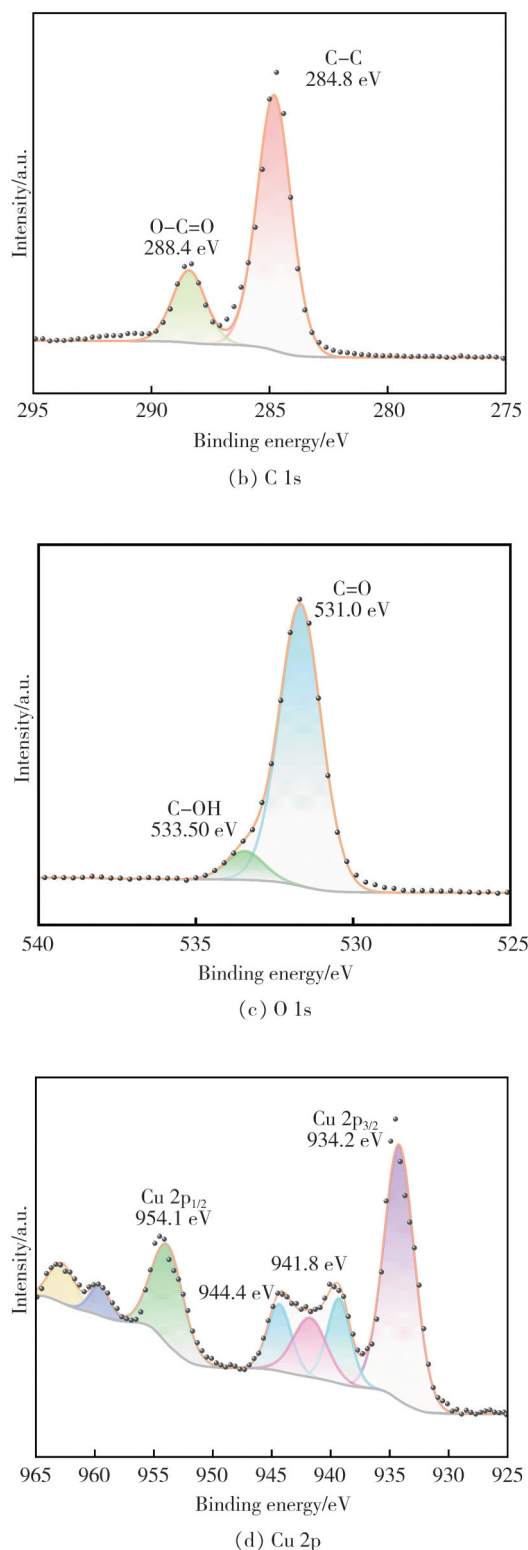


图6 Cu-MOFs-C样品的XPS图

Fig. 6 XPS spectra of Cu-MOFs-C samples

2.5 摩擦系数分析

将SBR膜和SBR-MOFs复合膜切割成若干50 mm×20 mm的统一尺寸样品,配制pH=7±0.5,足量3 mg/kg有效氯浓度的NaClO溶液作为

老化液。将对应组别的膜样品完全浸没于老化溶液中,置于40℃恒温振荡水浴中。分别于24 h(等级I)和72 h(等级II)后取出样品。用去离子水充分冲洗表面,置于40℃烘箱中干燥至恒重。

将等级II样品,固定于紫外老化箱的样品架上。设置箱内温度为60℃,开启UVA-340灯管进行连续辐照。分别于辐照48 h(等级III)和120 h(等级IV)后取出样品。

对未经老化(等级0)的SBR膜和不同掺量的SBR-MOFs复合膜与老化后的样品进行平均摩擦系数 μ_{avg} 、相对等级0的差值 $\Delta\mu$ 及其标准差 σ (每组样品测试5次取平均值)测试,结果如表1所示。

表1 SBR膜和不同掺量SBR-MOFs复合膜在各老化等级下的摩擦系数及标准差

Tab. 1 Friction coefficients and standard deviations of SBR membranes and SBR-MOF composite membranes with different SBR content at various ageing levels

样品	老化等级	μ_{avg}	$\Delta\mu$	σ
SBR膜	0	0.75	0.00	0.02
	I	0.81	0.06	0.03
	II	0.85	0.10	0.04
	III	1.24	0.49	0.08
	IV	1.32	0.57	0.10
SBR-MOFs-3%	0	0.77	0.00	0.03
	I	0.78	0.01	0.02
	II	0.79	0.02	0.02
	III	0.82	0.05	0.03
SBR-MOFs-5%	IV	0.81	0.04	0.02
	0	0.78	0.00	0.06
	I	0.78	0.00	0.09
	II	0.80	0.02	0.16
SBR-MOFs-7%	III	0.80	0.02	0.18
	IV	0.81	0.03	0.22
	0	0.69	0.00	0.03
	I	0.83	0.04	0.05
SBR-MOFs-7%	II	0.91	0.22	0.02
	III	1.02	0.33	0.03
	IV	1.11	0.42	0.04

从表1可以看出,未改性的SBR膜随着老化程度的加深,摩擦系数持续上升,由等级0的0.75增至等级IV的1.32,标准差也由0.02增大至0.10,表明老化不仅提高了摩擦水平,还显著加剧了摩擦响应的波动与不稳定性。相比之下,掺入MOFs-C的复合膜在各老化等级下摩擦系数均表现出优异的稳定。其中,SBR-MOFs-3%复合膜的摩擦系数在整个老化过程中最为稳定,始终维持在0.77~0.81之间,标准差仅为0.02~0.03;SBR-MOFs-5%和SBR-MOFs-7%复合膜的摩擦系数也保持在0.77~0.82范围内,标准差同样较小,但其稳定性略逊于

SBR-MOFs-3% 复合膜。上述结果表明, MOFs-C 的引入能有效抑制老化导致的摩擦系数漂移和波动增大, 且 3% 掺量为本研究中的最优掺量, 在保持较低摩擦水平的同时实现了最佳的老化稳定性。结合形貌表征结果可知, MOFs-C 的多孔粗糙结构与界面约束作用可提高老化介质扩散路径的曲折度, 减缓氧化和光老化对材料表面结构与黏弹特性的破坏, 从而使复合膜在长期老化后仍能维持稳定的摩擦响应^[26]。

2.6 机理分析

为阐明 MOFs-C 对 SBR 胶皮摩擦学行为稳定化的作用机理, 本文基于形貌表征与摩擦测试结果构建了机理示意, 如图 7 所示。对于未改性的 SBR 材料, 老化介质在材料表面更易渗入并持续作用, 导致橡胶分子链发生断裂与氧化等结构演化, 进而引发表面黏弹响应与真实接触状态改变。在往复摩擦

过程中, 这种表层结构的不均一演化会加速损伤累积, 表现为摩擦系数随时间上升且波动增强(与表 1 中纯 SBR 样品随老化等级增加出现摩擦系数显著升高、离散性增大的结果一致)。

相比之下, MOFs-C 在 SBR 基体中形成的“多孔结构—界面约束”协同效应实现了对老化与摩擦过程的双重调控。一方面, 多孔颗粒提高了老化介质在材料内部迁移的路径曲折度, 使渗透与扩散过程受阻, 从而减缓老化对表层结构与黏弹特性的破坏; 另一方面, MOFs-C 粗糙多孔表面与基体之间的物理嵌锁/界面约束增强了近表层抗剪切承载能力, 有助于抑制往复摩擦下的微裂纹扩展与磨损损伤累积。上述作用使复合膜在摩擦过程中更容易进入并保持稳定区间, 摩擦系数随老化程度变化较小且波动较低。因此, MOFs-C 通过延缓老化诱导的表面结构演化并增强界面抗剪切能力, 实现了对 SBR 胶皮摩擦学行为的稳定化调控。

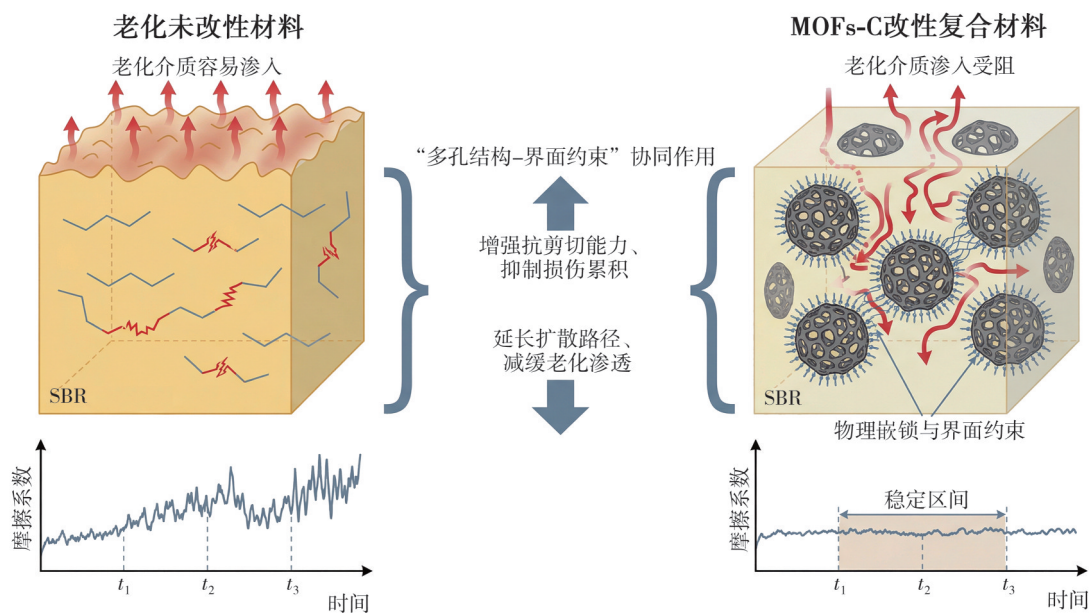


图 7 机理分析示意图

Fig. 7 Schematic diagram of mechanism analysis

3 结论

本文以 HKUST-1 为前驱体, 通过溶剂热合成, 并在 N_2 气氛下于 $800^\circ C$ 碳化制备得到 MOF 衍生 Cu/C 复合材料 (MOFs-C)。形貌表征结果表明, 碳化后材料整体仍保持类八面体颗粒骨架, 且表面由原来相对致密平整转变为粗糙多孔结构, 为其作为橡胶功能填料提供了结构基础; PXRD 结果进一步证实了所制备的 Cu-MOFs 具有

HKUST-1 的典型晶体结构特征。

在此基础上, 本文系统研究了 MOFs-C 掺量对 SBR 胶皮摩擦稳定性的影响。以丁苯橡胶 (SBR) 为基体, 分别制备了 MOFs-C 质量分数分别为 3%、5% 和 7% 的 SBR-MOFs 复合膜。摩擦学测试结果表明, SBR-MOFs-3% 复合膜表现出最优的摩擦稳定性, 在分级加速老化条件下, 摩擦系数始终维持在 0.77~0.81 之间, 标准差仅为 0.02~0.03, 显著优于未改性的 SBR 膜(摩擦系数由 0.75 升至 1.32, 标准差增至 0.10)。该结果表

明, MOFs-C 的引入能够有效抑制老化诱导的摩擦响应漂移, 使材料在往复摩擦过程中更易进入并保持稳定摩擦区间。

机理分析认为, MOFs-C 在 SBR 基体中形成的“多孔结构—界面约束”协同效应, 一方面提高了老化介质在复合膜中的迁移路径曲折度, 从而减缓了老化对表层结构与黏弹响应的破坏; 另一方面, 通过粗糙多孔表面带来的物理嵌锁与界面约束增强近表层抗剪切承载能力, 抑制摩擦过程中的损伤累积, 最终实现复合胶皮摩擦学行为的稳定化调控。

总体而言, 本文将 MOF 衍生 Cu/C 复合材料用于乒乓球胶皮的摩擦稳定性调控, 通过优化掺量实现了在保持材料力学性能的同时显著提升抗老化摩擦稳定性。乒乓球作为我国优势体育项目, 胶皮性能的优化对运动员技术发挥至关重要。本文将 MOF 衍生碳材料引入胶皮表面改性, 为解决传统胶皮高摩擦与高耐磨难以兼得的工程矛盾提供了新路径, 具备潜在的产业转化价值和社会效益。后续研究可进一步优化 MOFs-C 的掺量与分散状态, 并补充老化前后化学结构和力学性能的系统表征, 以完善结构—性能关系, 并提升工程适用性。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

参考文献:

- [1] 王继康, 俸小辉. 一种适用乒乓球运动器材的改性胶粘剂性能评价研究[J]. 粘接, 2024, 51(9): 5-8.
WANG Jikang, FENG Xiaohui. Performance evaluation study of a modified adhesive suitable for table tennis sports equipment[J]. Adhesion, 2024, 51(9): 5-8. (in Chinese)
- [2] 韩坤霖, 王博涛. 乒乓球拍用碳纤维复合材料的制备与性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(3): 99-102.
HAN Kunlin, WANG Botao. Preparation and properties of carbon fiber composites for table tennis racket[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2022, 51(3): 99-102. (in Chinese)
- [3] 阴甜甜, 郝莉菱, 赵莘量, 等. 含有特种纤维夹层的乒乓球拍底板动特性与机制[J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1626-1632.
YIN Tiantian, HAO Liling, ZHAO Xinliang, et al. Dynamic characteristics and mechanisms of table tennis blades with the inclusion of special fiber laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1626-1632. (in Chinese)
- [4] 万帅, 李程. 乒乓球拍用改性聚氨酯环氧树脂胶粘剂性能表征[J]. 粘接, 2026, 53(1): 24-27.
WAN Shuai, LI Cheng. Performance characterization of modified polyurethane-epoxy resin adhesives for table tennis rackets[J]. Adhesion, 2026, 53(1): 24-27. (in Chinese)
- [5] 石霞, 王国超, 赵凯. 碳纤维改性聚酰胺复合材料球拍制备及性能表征研究[J]. 造纸科学与技术, 2024, 43(9): 82-85.
SHI Xia, WANG Guochao, ZHAO Kai. Preparation and characterization of carbon fiber modified polyamide composite Ping-pong bat[J]. Paper Science and Technology, 2024, 43(9): 82-85. (in Chinese)
- [6] 柴辉, 刘春生, 马明, 等. 多功能纳米混合填料对丁苯橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2025, 72(7): 523-532.
CHAI Hui, LIU Chunsheng, MA Ming, et al. Influence of multi-functional nano mixed fillers on properties of SBR composites[J]. China Rubber Industry, 2025, 72(7): 523-532. (in Chinese)
- [7] 张煜焜, 赵早君, 蒋琦峰, 等. 橡胶改性酚醛树脂基摩擦片性能研究[J]. 工程设计学报, 2025, 32(4): 569-578.
ZHANG Yukun, ZHAO Zaojun, JIANG Qifeng, et al. Research on performance of rubber modified phenolic resin matrix friction plates[J]. Chinese Journal of Engineering Design, 2025, 32(4): 569-578. (in Chinese)
- [8] QU L, XU Y, CUI W, et al. Trends in conductive MOFs for sensing: A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2025, 1336: 343307.
- [9] HAYAT A, RAUF S, AL ALWAN B, et al. Recent advance in MOFs and MOF-based composites: Synthesis, properties, and applications[J]. Materials Today Energy, 2024, 41: 101542.
- [10] KABIR M, RAHMAN M, ISLAM T, et al. Recent advances of HKUST-1 metal-organic frameworks in the biomedical applications: A comprehensive review[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 513: 162753.
- [11] 聂赛群, 肖鹏程, 陈佳瑶, 等. HKUST-1 及其复合材料的最新应用[J]. 化学进展, 2025, 37(4): 621-638.

- NIE Saiqun, XIAO Pengcheng, CHEN Jiayao, et al. Latest research progress in applications of HKUST-1 and HKUST-1 based composites [J]. *Progress in Chemistry*, 2025, 37(4): 621-638. (in Chinese)
- [12] 王梁宇, 高晓红, 于彩娇, 等. HKUST-1/粘胶复合纤维的制备及其性能[J]. *现代纺织技术*, 2025, 33(5): 38-46.
- WANG Liangyu, GAO Xiaohong, YU Caijiao, et al. Preparation and properties of HKUST-1/viscose composite fibers [J]. *Advanced Textile Technology*, 2025, 33(5): 38-46. (in Chinese)
- [13] YANG Z, ZHANG L, ZHANG Y, et al. Effects of apparent activation energy in pyrolytic carbonization on the synthesis of MOFs-carbon involving thermal analysis kinetics and decomposition mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 124980.
- [14] KUKULKA W, MONTES-GARCÍA V, SARWAR S, et al. Enhancing zinc-ion energy storage: Impact of MOF-5 derived carbonization temperature on performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(28): 22755-22760.
- [15] ANNAMALAI J, MURUGAN P, GANAPATHY D, et al. Synthesis of various dimensional metal organic frameworks (MOFs) and their hybrid composites for emerging applications: A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134184.
- [16] ZHOU J, SONG M, HU X, et al. Environmental applications of nanocellulose scaffolded metal organic frameworks (MOFs@NC) [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2023, 53(17): 1586-1612.
- [17] WANG K, LI Y, XIE L H, et al. Construction and application of base-stable MOFs: A critical review [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(15): 6417-6441.
- [18] SURESH K, CAREY C A, MATZGER A J. Metal-organic frameworks (MOFs) morphology control: Recent progress and challenges[J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, 24(5): 2288-2300.
- [19] 王元, 王伟, 薛炜楠, 等. 基于 HKUST-1 碳化的 Cu@CNR 复合材料在 QDSC 中的应用[C]//中国可再生能源学会光化学专业委员会. 第六届新型太阳能电池材料科学与技术学术研讨会论文集. 华东理工大学化学与分子工程学院, 2019: 458.
- [20] 陈栋. PBO 纤维复合材料乒乓球拍结构设计 with 性能研究[J]. *合成纤维*, 2022, 51(6): 64-67.
- CHEN Dong. Structural design and properties research of PBO fiber composite table tennis racket [J]. *Synthetic Fiber in China*, 2022, 51(6): 64-67. (in Chinese)
- [21] WANG B, KE J, ZHANG J. Thermomechanical properties of metal - organic framework HKUST-1 crystals[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(25): 15071-15081.
- [22] 陈莲芬, 莫炜娴, 刘秋仪, 等. 金属有机骨架 HKUST-1 及其衍生材料在催化中的应用进展[J]. *化学通报*, 2023, 86(8): 916-922.
- CHEN Lianfen, MO Weixian, LIU Qiuyi, et al. Catalytic application of metal-organic framework HKUST-1 and its derivatives [J]. *Chemistry*, 2023, 86(8): 916-922. (in Chinese)
- [23] 张国栋, 杨潇, 胡家荣, 等. 环境温度对四种类型乒乓球拍胶皮弹性的影响[C]//中国体育科学学会. 第十三届全国体育科学大会论文摘要集: 专题报告(体育工程分会). 山西农业大学体育部; 山西农业大学农业工程学院, 2023: 166-168.
- [24] 王红梅, 张景亮, 翟祥国. 乒乓球拍中胶皮的使用性能及其影响因素[J]. *橡塑资源利用*, 2013(1): 15-22.
- [25] GAO X, WANG H, WANG J. Functional metal-organic framework: A review of research on Cu-MOFs [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2024, 77(12/13/14): 1307-1323.
- [26] WU Z, FEI J, LI C, et al. Effect of 2D Cu-MOFs modified carbon spheres nanoparticles as an environmentally friendly lubricating additive on tribological properties [J]. *Tribology International*, 2024, 192: 109321.