

## واژه‌های کلیدی:

الاستومر گرمانرم  
الاستومر گرمانرم پلی آمیدی  
پلی یورتان گرمانرم  
کوپلیمر قطعه‌ای استایرنی  
الاستومر گرمانرم پخت شده

# مروری بر الاستومرهای گرمانرم: انواع، خواص و کاربردها

احسان عالی‌خانی<sup>\*</sup>، محسن محمدی<sup>۲</sup>

۱، قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، دانشجو

۲، قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، استادیار

## چکیده ...

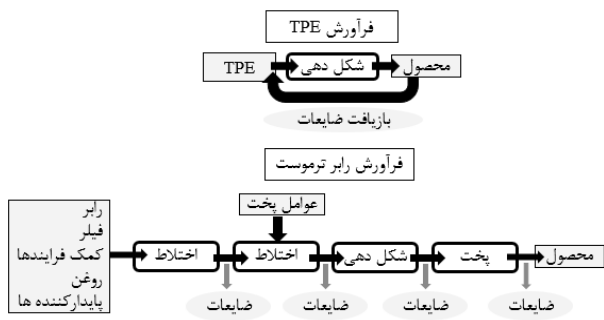
الاستومرهای گرمانرم (TPE's) دسته‌ای ویژه از پلیمرها هستند که در عین دارا بودن رفتار کشسان لاستیک‌ها، مانند گرمانرم‌ها فراوری می‌شوند. به عبارت دیگر، TPEها پلی هستند که فاصله میان لاستیک‌های گرماسخت و گرمانرم‌ها را پر می‌کنند. بنابراین، می‌توان آن‌ها را با تجهیزات فرایندی مرسوم گرمانرم‌ها بارها و بارها فرایند کرد. بازیافت پذیری TPEها موجب می‌شود که این مواد نسبت به لاستیک‌های گرماسخت، آلودگی کم‌تری برای محیط‌زیست داشته باشند. این مزیت در کنار فرایندپذیری راحت، باعث شده است که TPEها برای جایگزینی لاستیک‌های گرماسخت در کاربردهای متفاوت مانند صنعت خودروسازی، اصلاح آسفالت، چسب‌ها، کفش‌ها، محصولات پزشکی و غیره استفاده شوند. دامنه‌ی کاربردها و تقاضای بازار برای TPEها روزبه‌روز در حال گسترده‌تر شدن است. از این‌رو در این مقاله، پس از معرفی کلی این دسته از پلیمرها، ساختار، خواص و ویژگی‌های مهم‌ترین انواع TPEها شرح داده می‌شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Ehsanalikhani120@Gmail.com

## ۱ مقدمه

لاستیک‌ها در حالت شبکه‌ای نشده دارای استحکام پایین، رفتار چسبناک و مقاومت پایین نسبت به حلال‌ها هستند. این کاستی‌ها کاربرد لاستیک‌های پخت نشده را به شدت محدود کرده است. تنها پس از تشکیل اتصالات عرضی میان زنجیرها است که لاستیک‌ها خواص لاستیکی مناسب مانند کشسانی، انعطاف‌پذیری، استحکام بالا و مقاومت به حلال‌ها را از خود نشان می‌دهند. با دارا بودن این خواص، لاستیک‌ها برای کاربردهایی همچون ساخت تایر خودروها، آب‌بندها، درزگیرها، ضربه‌گیرها و غیره بسیار مناسب می‌شوند [۱،۲]. شبکه‌ای شدن باعث می‌شود که لاستیک‌ها قابلیت فرایندپذیری در حالت مذاب را از دست بدهند. عدم فرایندپذیری مذاب برای لاستیک‌های پخت شده در مقایسه با مواد گرمانرم، کاستی محسوب می‌شود. این کاستی، بازیافت‌پذیری ضایعات لاستیک‌ها را غیرممکن کرده است. گرمانرم‌ها بر خلاف لاستیک‌ها در حالت مذاب هم قابلیت فرایندپذیری دارند و بارها و بارها می‌توان ضایعات آن‌ها را فرایند کرد. این مواد استحکام بالایی دارند، با این حال دارای محدودیت‌هایی مانند انعطاف‌پذیری پایین و رفتار کشسان ضعیف هستند [۲،۳]. الاستومرهای گرمانرم یا به اختصار TPE‌ها دسته ویژه‌ای از پلیمرها هستند که فاصله‌ی میان گرمانرم‌ها و لاستیک‌های معمولی را پر می‌کنند [۲]. به عبارتی این مواد خواص لاستیک را با فرایندپذیری گرمانرم‌ها ارائه می‌دهند [۴]. TPE‌ها در دمای اتاق، خواص لاستیک‌های معمولی را نشان می‌دهند و در دماهای بالا می‌توانند مانند گرمانرم‌ها فرایند شوند [۵]. الاستومرهای گرمانرم دارای یکی از سریع‌ترین رشدها در تولید مواد پلیمری هستند. در سال ۲۰۱۱ پیش‌بینی می‌شد طی چهار سال میزان تقاضا برای TPE‌ها تقریباً به ۶ میلیون تن در سال برسد [۴]. این در حالی است که برای سال ۲۰۰۶ رقم ۱/۶ میلیون تن در سال پیش‌بینی شده بود [۴]. صنعت خودروسازی بزرگ‌ترین بازار مصرفی TPE‌ها را تشکیل می‌دهد [۴]. به طوری که در سال ۲۰۰۴، حدود ۶۰٪ از TPE‌های مورد مصرف در صنعت خودروسازی استفاده شده‌اند [۶]. پیش‌بینی می‌شود بازار الاستومرهای گرمانرم، بین سال‌های ۲۰۱۷ تا ۲۰۲۲، ۵/۲٪ رشد کند، به طوری که در سال ۲۰۲۲ ارزش این بازار به ۲۸/۳ میلیارد دلار برسد [۷]. این پلیمرها در کاربردهای دیگر مانند اصلاح آسفالت، چسب‌ها، کفش‌ها، ابزار پزشکی، غلاف کابل‌ها، پوشش لوازم خانگی و غیره استفاده می‌شوند [۸،۹]. امروزه TPE‌ها جایگزین EPDM در ساخت درزگیرها و آب‌بندها، لاستیک بیوتیل (Butyl Rubber) در کاربردهایی که به نفوذپذیری پایین نیاز است و لاستیک نیتریل



شکل ۱ فرآوری TPE در مقایسه با فرآوری لاستیک گرماسخت [۴،۱۱].

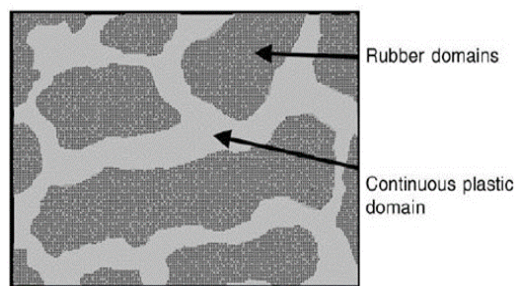
بوتادیان (NBR) در کاربردهایی که به مقاومت در برابر روغن و مواد سوختنی نیاز است، شده‌اند [۶]. می‌توان TPE‌ها را از نظر تجاری به سه دسته اصلی تقسیم کرد که شامل TPE‌های بر پایه‌ی آلیاژهای پلیمری، الاستومرهای گرمانرم پخت شده (TPV's) و TPE‌های بر پایه‌ی کوپلیمرهای قطعه‌ای هستند. در ادامه هر یک از انواع TPE‌ها به همراه زیرمجموعه‌های مهم و پرکاربرد آن‌ها به صورت مختصر معرفی می‌شوند.

## ۲ TPE‌های بر پایه‌ی آلیاژهای پلیمری

این دسته از TPE‌ها عبارتند از آلیاژ گرمانرم و لاستیک، به طوری که ترکیب درصد فاز لاستیکی بیش از ۵۰٪ باشد و با این حال، پلیمر گرمانرم، فاز پیوسته (Continuous) را تشکیل دهد [۱۰،۱۱]. از جمله شناخته‌شده‌ترین آلیاژهای لاستیک/گرمانرم، می‌توان آلیاژ PP با EPDM و نیز EPR را نام برد. به چنین آلیاژهایی در اصطلاح، گرمانرم اولفین (TPO) می‌گویند. باید توجه داشت که در TPO‌ها، فاز لاستیکی مورفولوژی ثابتی ندارد و با گذشت زمان ابعاد آن بزرگ‌تر شده (Coalescence) یا در جریان‌های برشی قوی حین فرایند دچار شکست می‌شود. TPO‌ها از پایداری خوبی در برابر پیرشدگی، همچنین مقاومت عالی در برابر آب و محلول‌های آبی برخوردار هستند، اما چون EPDM مقاومت ضعیفی در برابر سیالات هیدروکربنی دارد، بنابراین استفاده از TPO‌ها در کاربردهایی که در تماس با روغن‌ها، حلال‌های هیدروکربنی و مواد سوختنی هستند، با محدودیت مواجه می‌شود.

معمولاً برای کاهش قیمت و در مواردی اصلاح کردن خواص، TPO‌ها با پرکننده‌ها و روغن‌های نرم‌کننده ترکیب می‌شوند. ممکن است برای تقویت خواص، فاز لاستیکی آلیاژها را شبکه‌ای کنند. TPE‌های بر پایه‌ی آلیاژهای پلیمری و به ویژه TPO‌ها دارای قیمت ارزانی هستند. از این رو TPO‌ها در کاربردهایی که به مقاومت دمایی بالا نیاز نیست، به صورت

سیرنشده پایداری خوبی در برابر پیرشدگی دارد، اما پیوندهای غیراشباع موجود در NBR موجب می‌شوند که پایداری در برابر پیرشدگی آلیاژ NBR/PVC کاهش پیدا کند. استفاده از NBR هیدروژنه شده (HNBR) به جای NBR، پایداری در برابر پیرشدگی آلیاژ را به صورت چشمگیری افزایش می‌دهد. به طوری که با عملکرد TPOها در برابر پیرشدگی قابل مقایسه است [۱۱]. همچنین از آلیاژ PVC با پلیمرهای دیگر مانند TPU ها یا COPEها نیز می‌توان به عنوان TPEهای بر پایه ی PVC نام برد که خواص مناسبی دارند [۱۲].



شکل ۲ مورفولوژی الاستومر گرمانرم آلیاژی [۱۱].

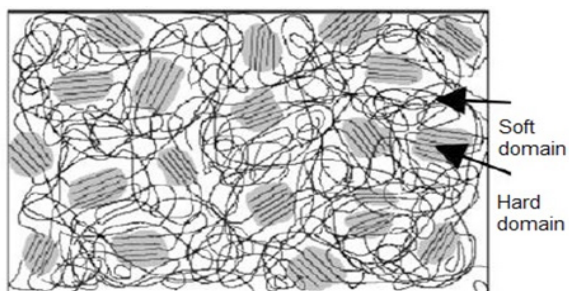
### ۳ الاستومرهای گرمانرم پخت شده (TPV's)

از مهمترین مزایای الاستومرهای گرمانرم نسبت به الاستومرهای گرماسخت می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۳، ۱۱]:  
 بی‌نیاز بودن به پخت، فرمول‌سازی ساده، قابلیت بازیافت پذیری مواد با کم‌ترین افت خواص، فرایندپذیری آسان، مانند گرمانرم‌ها، کنترل کیفیت بهتر، سهولت دستکاری خواص با تغییر نسبت اجزاء و تولید ضایعات کم‌تر در هنگام فراوری. با توجه به مزایای شمرده شده برای این گروه از پلیمرها، TPEها به تدریج جایگزین محصولات لاستیکی معمولی و بسیاری از مواد پلاستیکی پرکاربرد در زندگی روزانه ما می‌شوند. با این حال TPEها در کنار مزایایی که دارند، دارای تعداد کمی کاستی نیز هستند. پاسخ خزشی در استفاده‌های طولانی مدت و افت رفتار لاستیکی در دماهای بالا، دو مورد از این کاستی‌ها هستند. همچنین از آن جایی که فاز لاستیکی پخت نمی‌شود، این مواد در تغییرشکل‌های بلندمدت از مقاومت به مانایی (Set) مناسبی برخوردار نیستند. برای حل این مشکلات، مفهوم الاستومرهای گرمانرم پخت شده (TPV's) یا مواد پخت شده به روش دینامیکی ایجاد شد. در TPVها فاز لاستیکی شبکه‌ای می‌شود. این شبکه‌ای شدن به بروز رفتار کشسان فوق‌العاده در این مواد منجر می‌شود [۳]. فرایند پخت دینامیکی برای نخستین بار در سال ۱۹۶۲ به دست گِسلر (Gesler) انجام شد [۱۰]. اما تا سال ۱۹۷۲، زمان لازم بود تا اولین TPV به بازار تجاری راه پیدا کند. این محصول آلیاژی از EPDM و PP بود و توسط فیشر (Fischer) تولید شد. فیشر با کنترل کردن درجه‌ی شبکه‌ای شدن EPDM به وسیله‌ی محدود کردن مقدار پراکسید، آلیاژی تهیه کرد که با وجود شبکه‌ای شدن فاز لاستیکی آن، به دلیل حضور PP همچنان قابلیت ذوب و فرایندپذیری مذاب داشت [۱۰]. به‌طور کلی TPVها آلیاژی از لاستیک و گرمانرم هستند که فاز لاستیکی به صورت دینامیکی پخت شده است. آلیاژ پخت‌شده‌ی PP/EPDM از جمله شناخته‌شده‌ترین و

گسترده استفاده می‌شوند [۱۱]. TPOها انواع دیگری نیز دارند، که آلیاژی نبوده [۱۲]، ولی یکی از پرکاربردترین اعضای این خانواده، آلیاژهایی هستند که در این بخش توضیح داده شدند. آلیاژ لاستیک نیتریل بوتادیان (NBR) و پلی‌وینیل کلرید (PVC)، TPE دیگری است که استفاده‌ی تجاری دارد. این دو پلیمر سازگاری خوبی با یکدیگر دارند، با این حال بین فاز گرمانرم و فاز لاستیکی جدایش فازی رخ می‌دهد [۱۱]. اولین پلیمر حاوی هالوژن که در عین گرمانرم بودن، رفتار الاستومری نیز از خود نشان می‌داد، ترکیبی از PVC با روغن‌های نرم‌کننده دارای وزن مولکولی پایین یا بالا بود [۱۳، ۱۴]. با این حال این دسته از ترکیبات PVC را نمی‌توان در خانواده TPEها جای داد. اولین TPE واقعی بر پایه‌ی PVC آلیاژی از NBR و PVC بود [۱۲]. دمای ذوب نسبتاً پایین PVC، کاربرد آلیاژ NBR/PVC را در دماهای بالا با محدودیت روبرو می‌کند. هر دو پلیمر موجود در آلیاژ NBR/PVC ماهیت قطبی دارند. قطبیت آلیاژ NBR/PVC موجب می‌شود که این آلیاژ مقاومت نسبتاً خوبی در برابر سیالات هیدروکربنی، روغن‌ها و سوخت‌ها نشان دهد. با این وجود مقاومت این آلیاژ پایین‌تر از مقاومت NBR پخت شده در حالت خالص است. PVC نسبت به لاستیک‌های هیدروکربنی



شکل ۳ سپر خودرو، ساخته شده از آلیاژ PP/EPDM [۱۲].



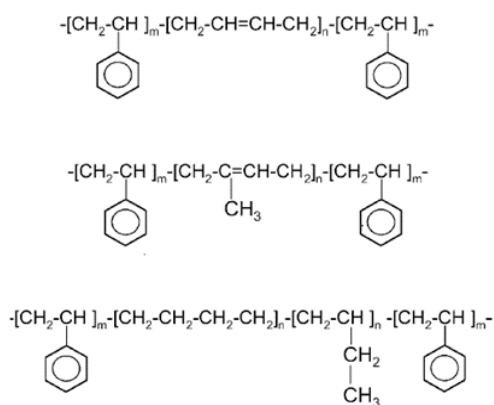
شکل ۴ مورفولوژی الاستومرهای گرمانرم قطعه‌ای [۶].

بالا، ذوب شده و خاصیت فرایندپذیری مذاب را برای TPEها به ارمغان می‌آورند. حال آن‌که در دمای پایین در نقش اتصالات عرضی فیزیکی ظاهر شده، به خواص مکانیکی این مواد کمک می‌کنند [۳، ۱۱].

شکل ۴ مورفولوژی کوپلیمرهای قطعه‌ای را نشان می‌دهد. در این کوپلیمرها، تغییر در نوع مونومرهای سازنده یا نسبت هر یک از مونومرها موجب می‌شود که کوپلیمری با خواص متمایز تشکیل شود. به همین دلیل هر یک از این کوپلیمرها، خانواده‌ای از مواد با خواص مشخص را تشکیل می‌دهند.

#### ۴-۱ کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرنی (SBC's)

در اوایل دهه ۱۹۶۰ شرکت شل (Shell) برای نخستین بار خانواده‌ی SBCها را با نام تجاری KRATON وارد بازارهای جهانی کرد. امروزه تقریباً ۵۰٪ درصد از تمام TPEهای تولیدی در جهان را اعضای این خانواده تشکیل می‌دهند [۶]. SBCها دارای ساختار شیمیایی مشابه شکل ۵ هستند. ساختار شیمیایی این مواد نشان می‌دهد که قطعات انتهایی پلی استایرنی نواحی گرمانرم و سخت TPE را تشکیل می‌دهند. خواص

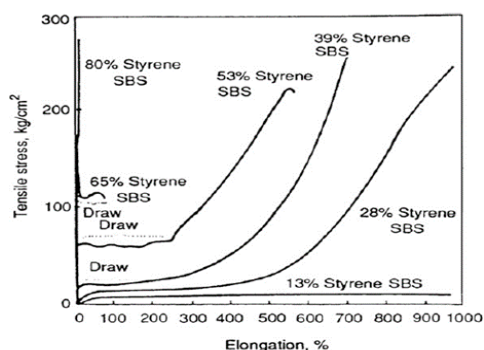


شکل ۵ ساختار شیمیایی SBCها، به ترتیب از بالا به پایین، SIS، SBS و SEBS [۱۱].

پرکاربردترین TPVها به‌شمار می‌آید که به‌صورت گسترده در صنعت خودروسازی به‌کار گرفته می‌شود. آلیاژهای پخت‌شده‌ی NBR/PP و IIR/PP نیز دو نوع دیگر از TPVها هستند [۱۱]. در TPVها نیز مانند TPEها، فاز گرمانرم فرایندپذیری درحالت مذاب را تأمین می‌کند و ذرات متفرق لاستیکی وظیفه‌ی تقویت کشسانی سامانه را برعهده دارند. از مزایای اصلی TPVها بر TPEها این است که پخت فاز لاستیکی موجب پایداری بیشتر مورفولوژی فازی آلیاژ می‌شود. به‌طوری‌که با چندین بار فراوری، تغییری در ابعاد ذرات متفرق رخ نمی‌دهد. همچنین شبکه‌ای شدن فاز لاستیکی موجب کوچک‌تر شدن ابعاد این فاز و در نتیجه افزایش فصل مشترک بین دو فاز می‌شود. بنابراین TPVها در مقایسه با TPEها خواص شبه‌لاستیکی بیشتری از خود نشان می‌دهند. از جمله مزایای دیگر TPVها می‌توان به مانایی فشاری پایین‌تر، سفتی کم‌تر، مقاومت به خستگی بیشتر، بازگشت‌پذیری کشسان بهتر، خواص مکانیکی نهایی بالاتر، مقاومت شیمیایی بالاتر و نیز پایداری گرمایی بیش‌تر اشاره کرد. جدای از این‌ها خواص TPVها به‌چگالی اتصالات عرضی فاز لاستیکی، نسبت درصد فاز لاستیکی به فاز گرمانرم، ابعاد و توزیع فاز متفرق لاستیکی، سازگاری میان فاز لاستیکی و گرمانرم، افزودنی‌های موجود در TPVها و نیز شرایط پخت دینامیکی وابسته است. گزارش شده است که افزایش درصد جزء گرمانرم در فرمول، موجب افزایش استحکام کششی و کاهش کشش در نقطه شکست TPVها می‌شود [۳]. همچنین دیده شده است که افزایش چگالی اتصالات عرضی تا حد بهینه، استحکام کششی و کشش در نقطه شکست TPVها را افزایش می‌دهد. با این حال اگر چگالی اتصالات عرضی فراتر از این حد باشد، خواص ماده دچار افت می‌شود [۱۵].

#### ۴-۲ TPEهای بر پایه‌ی کوپلیمرهای قطعه‌ای

کوپلیمرهای قطعه‌ای از قطعات نرم و انعطاف‌پذیر (لاستیکی) با دمای انتقال شیشه‌ای پایین و قطعات سخت و ترد (شیشه‌ای) با دمای انتقال شیشه‌ای بالا یا دمای ذوب بالا تشکیل شده‌اند. کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرنی (SBC's)، پلی‌یورتان‌های گرمانرم (TPU's)، الاستومرهای گرمانرم پلی‌آمیدی (TPAE's) و کوپلی‌استرهای الاستومری (COPE's)، از جمله مهم‌ترین TPEهای بر پایه کوپلیمرهای قطعه‌ای به‌شمار می‌آیند [۳، ۱۱]. در این گونه از کوپلیمرها قطعات سخت و شیشه‌ای در کنار هم خوشه می‌شوند و قطرات کوچک گرمانرم را تشکیل می‌دهند. این قطرات در دمای پایین نقش اتصالات عرضی فیزیکی میان قطعات نرم و سخت را بازی می‌کنند. قطرات سخت در دمای



شکل ۶ خواص مکانیکی SBS به عنوان تابعی از درصد استایرن [۶].

در سال‌های اخیر روند استفاده از SBCها به سمت آلیاژ آن‌ها با پلیمرهای دیگر (عمدتاً گرمانرم‌ها) رفته است. آلیاژهای حاصل دارای خواص بهتر، مانند استحکام کششی و پارگی بیش‌تر هستند [۱۸]. برای مثال آلیاژهای SEBS/PP مهم‌ترین دسته از خانواده آلیاژهای تهیه شده از SEBS هستند [۲۱-۱۶]. در این آلیاژها PP موجب تسهیل فرایندپذیری SEBS می‌شود، همچنین در دمای محیط مدول و استحکام شکست SEBS را افزایش می‌دهد. از طرفی SEBS چقرمگی و ضربه‌پذیری را بهبود می‌دهد. به منظور افزایش چقرمگی و ضربه‌پذیری گرمانرم‌های دیگر نیز از SEBS استفاده شده است. برای مثال شارما و مایتی [۲۲] برای اصلاح خواص کششی و مقاومت به ضربه‌ی PBT از SEBS به عنوان اصلاح‌کننده‌ی ضربه و از SEBS مالئیکه به عنوان سازگارکننده‌ی این دو استفاده کردند. نتایج نشان دادند که با افزایش مقدار SEBS، درصد کشش شکست و نیز استحکام ضربه‌ی آیزود PBT افزایش می‌یابند. با این حال، مدول و استحکام کششی آن دچار کاهش می‌شوند.

#### ۴-۲ پلی‌یورتان‌های گرمانرم (TPU's)

TPUها از واکنش بسپارش تراکمی پلی‌ایزوسیانات‌های دوام‌داری و ترکیبات پلی‌هیدروکسی به همراه زنجیرافزاینده‌ها ساخته می‌شوند [۲۳]. TPUها گستره بزرگی از خواص، شامل خواص مکانیکی و کشسان خوب، سختی و پایداری گرمایی مناسب از خود نشان می‌دهند [۲۴].

چقرمگی و انعطاف‌پذیری بسیار بالا، دوام‌پذیری و زیست‌سازگاری از جمله خواص دیگر این خانواده از TPEها به شمار می‌روند [۲۵]. ایزوسیانات مورد استفاده در سنتز TPUها باید دوام‌داری و می‌تواند آروماتیک یا آلیفاتیک باشد. ماکروگلیکول با ایزوسیانات واکنش می‌دهد تا قطعات نرم و انعطاف‌پذیر تشکیل شوند. طبیعت شیمیایی و نوع ماکروگلیکول،

لاستیک‌ی این دسته از TPEها نیز به خاطر وجود قطعه‌ی میانی است که از بوتادی‌ن (Butadiene)، ایزوپرن (Isoprene) یا اتیلن بوتیلن (Ethylene-butylene) تشکیل شده است. قطعات بوتادی‌ن موجود در کوپلیمر پلی‌استایرن-پلی‌بوتادی‌ن-پلی‌استایرن (SBS) و ایزوپرن موجود در کوپلیمر پلی‌استایرن-پلی‌ایزوپرن-پلی‌استایرن (SIS)، سیرنشده (Unsaturated) هستند و به ازای هر واحد تکرارشونده دارای یک پیوند دوگانه هستند. این پیوندهای دوگانه موجب آسیب‌پذیر شدن زنجیر پلیمر در برابر اوزون، اکسیدشدن و دمای بالا می‌شوند [۱۱]. کوپلیمر پلی‌استایرن-پلی (اتیلن-بوتیلن)-پلی‌استایرن (SEBS) از هیدروژن‌دار کردن SBS به دست می‌آید؛ بنابراین SEBS، دیگر پیوندهای سیرنشده‌ی SBS را ندارد و دارای پایداری بالاتری در برابر اوزون، اکسایش و گرما است. در SBCها نیز مانند سایر TPEهای قطعه‌ای، تغییر در مقدار قطعات سخت یا نرم، خواص محصول نهایی را تغییر می‌دهد. شکل ۶ تأثیر تغییر درصد استایرن (Styrene) به کار رفته در SBS، از ۱۳٪ تا ۸۰٪ را بر خواص مکانیکی SBS نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار قطعات سخت استایرنی، SBS، از لاستیک انعطاف‌پذیر به پلاستیک چقرمه و در انتها به پلاستیک ترد، تغییر رفتار می‌دهد [۶]. به طور کلی SBCها همراه روغن‌های افزایش‌دهنده و نرم‌کننده و پرکننده‌های تقویت‌کننده استفاده می‌شوند. روغن‌های نرم‌کننده، قطعات استایرنی را نرم‌تر می‌کند. بنابراین مدول کاهش پیدا کرده، انعطاف‌پذیری بیش‌تر می‌شود. افزودن روغن یا نرم‌کننده به SBCها امری ضروری برای گسترده‌تر کردن کاربرد این پلیمرها به نظر می‌رسد. TPEهای مبتنی بر کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرنی حتی می‌توانند نرمی‌ای مانند یک ژل داشته باشند. در این صورت، سختی آن‌ها در مقیاس Shore A در محدوده ۰ تا ۵ قرار می‌گیرد. روغن‌های افزوده شده به SBCها در مایعات و حلال‌های هیدروکربنی قابل استخراج هستند. بنابراین SBCهای حاوی روغن برای کاربردهای در تماس با مواد سوختی، روغنی و حلال‌ها مناسب نیستند. چنین روغن‌هایی معمولاً با مواد شوینده آبی قابل استخراج هستند [۱۱]. دلیل دیگر افزودن روغن به SBCها، گرانبوی بالا و در نتیجه فرایندپذیری دشوار SBCها است. این روغن‌ها مخلوطی پیچیده از هیدروکربن‌های متفاوت پالایش شده از نفت خام هستند. روغن‌های پارافینیک (PO)، روغن‌های نفتینیک (NO) و روغن‌های آروماتیک (AO) از جمله روغن‌های پرکاربرد در این نقش به شمار می‌آیند [۱۶]. همچنین می‌توان با افزودن (آلیاژ کردن) PS به SBCها فرایندپذیری آن‌ها را بهبود بخشید و سختی آن‌ها را افزایش داد [۶].

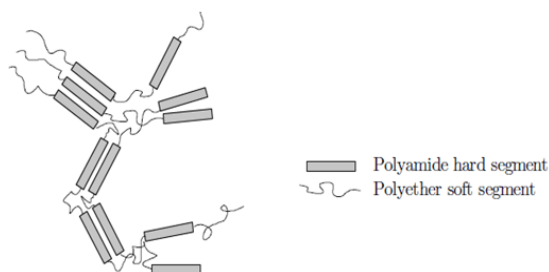


می‌توانند با هر ترکیب درصدی با یکدیگر آلیاژ شوند. با افزایش درصد ABS مدول آلیاژ افزایش و مقاومت سایشی آن کاهش می‌یابد. هرچه میزان ABS بیش‌تر باشد، قیمت نهایی آلیاژ ارزان‌تر می‌شود [۲۶].

#### ۴-۳ الاستومرهای گرمانرم پلی‌آمیدی (TPAE's)

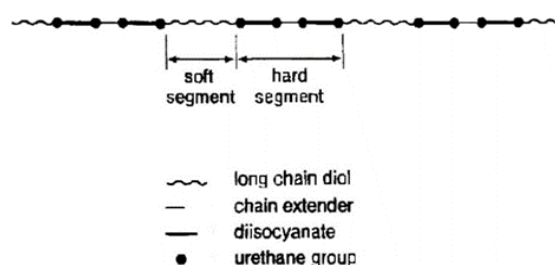
الاستومرهای گرمانرم پلی‌آمیدی (TPAE's)، کوپلیمرهای قطعه‌ای هستند که قطعات سخت آن‌ها از پلی‌آمیدها و قطعات نرم و انعطاف‌پذیرشان از پلی‌استرهای نرم یا پلی‌اترها تشکیل شده است. افزون بر سختی ذاتی که قطعات پلی‌آمیدی به این کوپلیمرها می‌دهند، پیوندهای هیدروژنی میان قطعات پلی‌آمیدی نیز مانند شبکه‌ی اتصالات عرضی فیزیکی عمل می‌کنند [۲۷]. TPAEها برخی از خواص خوب پلی‌آمیدها مانند مقاومت سایشی، مقاومت شیمیایی و استحکام کششی خوب را همراه با انعطاف‌پذیری و ضربه‌پذیری مناسب، دارا هستند. همچنین خواص مکانیکی قابل توجه در دمای پایین، چگالی کم، رنگ‌پذیری خوب و خواص ضداستاتیک از جمله ویژگی‌های دیگر این عضو جدید از خانواده‌ی TPEها است [۲۸]. همین خصوصیات منحصر به فرد هستند که TPAEها را به عنوان ماده‌ای ایده‌آل برای بسیاری از کاربردها مانند ساخت تجهیزات ورزشی، ساخت غشاها و ساخت تجهیزات پزشکی، مناسب کرده‌اند. افزون بر این، در TPAEها هم مانند TPEهای دیگر، می‌توان با تنظیم طول و نسبت بخش‌های نرم و بخش‌های سخت، خواص مکانیکی پلیمر را تنظیم کرد [۲۸].

انواع پلی‌آمیدها، می‌توانند به عنوان قطعات سخت استفاده شوند، همچنین انواع مختلف پلی‌استرهای نرم و پلی‌اترها نیز می‌توانند به عنوان قطعات نرم و لاستیکی به کار روند. جدول ۱ تولیدکنندگان، نام تجاری و ساختار TPAEهای موجود در بازار جهانی را نشان می‌دهد.

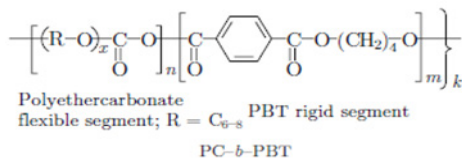
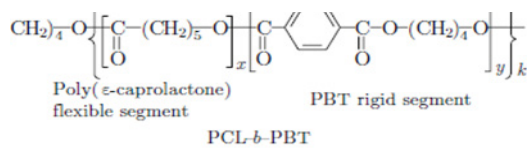


شکل ۸ ساختار الاستومر گرمانرم پلی‌آمیدی [۲۷].

عملکرد TPU را تعریف می‌کنند. ماکروگلیکول‌های طویل‌تر، TPUهایی با انعطاف‌پذیری بیش‌تر به ارمغان آورده‌است. زنجیرافزاینده نیز با ایزوسیانات واکنش می‌دهد تا قطعات سخت تشکیل شوند. دی‌آل‌ها و دی‌آمین‌ها دو نوع پرکاربرد از زنجیرافزاینده‌ها هستند [۱۱]. در بیش‌تر TPUهای موجود در بازار تجاری، ۴،۴ دی‌فنیل‌متان‌دی‌ایزوسیانات (MDI) قطعات سخت را تشکیل می‌دهد. هر یک از پلی‌(ترامتیلن-اکسید) (PTMO) گلیکول، یا پلی‌(۴،۱-ترامتیلن‌آدیپات) (PTMA) گلیکول، یا پلی‌(کاپرولاکتون) (PCL) گلیکول نیز می‌توانند به عنوان قطعات نرم به کار گرفته شوند. در TPUها معمولاً از ۴،۱ بوتان‌دی‌ال (BDO) در نقش زنجیرافزاینده استفاده می‌شود [۷]. در این کوپلیمرها، قطعات سخت، توانایی بلورینه شدن دارند. TPUها سختی و تردی خود را از همین بلورینگی به دست می‌آورند. درحالی‌که قطعات بدون بلور و نرم، انعطاف‌پذیری و رفتار لاستیکی آن‌ها را تأمین می‌کنند [۲۵]. شکل ۷ ساختار چند قطعه‌ای TPUها، همراه با جایگاه هر یک از اجزای سازنده‌ی آن‌ها را نشان می‌دهد. در TPUها قطعات سخت، دارای دمای ذوب بالا هستند. دمای ذوبی که معمولاً به اندازه کافی از دمای کاربری محصول نهایی بالاتر است. قطعات نرم و لاستیکی ماهیت سیر شده دارند و توسط پیوندهای قطبی با هم در ارتباطند. این دو ویژگی در کنار هم موجب شده‌اند که TPUها مقاومت بالایی در برابر پیرشدگی، روغن‌ها و حلال‌ها داشته باشند [۱۱]. افزون بر این که می‌توان TPUها را به صورت تنها استفاده کرد، این کوپلیمرها برای تقویت خواص پلیمرهای دیگر که معمولاً ماهیت قطبی دارند نیز به کار گرفته می‌شوند. برای مثال، TPUها به عنوان بهبوددهنده ضربه‌پذیری PBT، رزین‌های اپوکسی و رزین‌های سیرنشده‌ی پلی‌استر مورد استفاده قرار می‌گیرند. آلیاژ TPU و ABS یکی دیگر از آلیاژهای کاربردی TPUها به شمار می‌آید. این دو پلیمر



شکل ۷ طرح‌واره‌ای از اجزای زنجیر TPU شامل دی‌ایزوسیانات، زنجیر بلند دی‌آل و زنجیرافزاینده [۱۲].



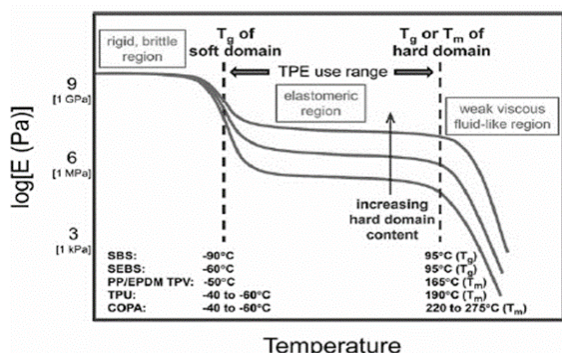
شکل ۹ ساختار مولکولی دو عضو از خانواده COPE ها [۲۷].

(PDMS) از جمله موادی هستند که در نقش قطعات نرم، برای ساخت COPE ها به کار رفته‌اند. همچنین تاکنون PET و پلی کربنات آروماتیک در نقش تشکیل دهنده‌ی قطعات سخت COPE ها، به جای PBT استفاده شده‌اند [۲۷].

استحکام مکانیکی COPE ها به دلیل استحکام مکانیکی بالای PBT که قطعات سخت را تشکیل می‌دهد، بالا است. در حالت کلی می‌توان گفت که COPE ها استحکام و سختی بالاتری نسبت به TPV ها و SBC ها دارند و از این لحاظ بین TPU ها و TPAE ها قرار می‌گیرند [۱۱].

## ۵ مقایسه قیمت، دمای سرویس دهی (دمای کاری) و مقاومت به روغن TPE ها

وابستگی دمای کاری TPE ها به دمای ذوب یا دمای انتقال شیشه‌ای فاز سخت، یکی از نقطه ضعف‌های این خانواده از پلیمرها به شمار می‌آید [۱۲]. باید توجه داشت که، هر چه دمای ذوب یا دمای انتقال شیشه‌ای فاز سخت، بالاتر باشد و نیز دمای



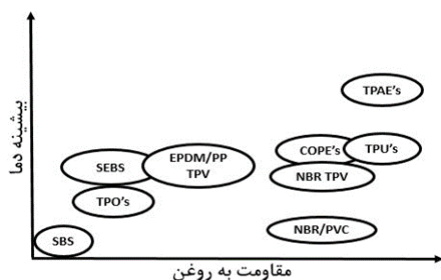
شکل ۱۰ وابستگی مدول کششی (TPE tensile modulus) ها به دما. نقاط نرم‌شدگی برای TPE های مختلف در پایین نمودار با هم مقایسه شده‌اند [۶].

جدول ۱ تولیدکنندگان، نام تجاری و ساختار TPAE های موجود در بازار جهانی [۲۸].

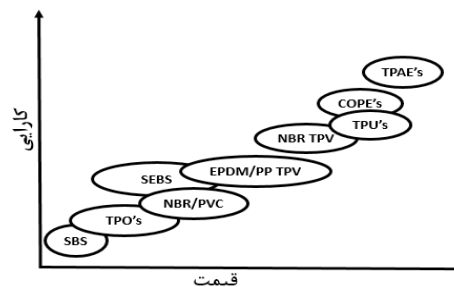
شرکت تولیدکننده	نام تجاری	قطعه سخت	قطعه نرم
Atofina	®PEBAX	PA6	پلی اتیلن اکسید (PEO)
Degussa	®VESTAMID	PA12	پلی تترا اتیلن اکسید (PTMO)
Sanyo	®GRILAMID	PA6	بیس فنل A اتوکسیلات (BEO)
Ube	PAE	کوپلی آمید	پلی پروپیلن اکسید (PPO)

## ۴-۴ کوپلی استرهای الاستومری (COPE's)

اصطلاح COPE ها به طور گسترده برای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی (اتر-استر) با طول قطعات متفاوت استفاده می‌شود. کل‌من برای نخستین بار پلی (اتر-استر)ها را با اصلاح پلی اتیلن ترفتالات (PET) به کمک بیش از ۲۰ درصد وزنی پلی (اتیلن اتر) گلیکول سنتز کرد. اما این شرکت دوپونت (Dupont) ایالات متحده بود که در سال ۱۹۷۲ برای نخستین بار COPE را با نام تجاری هایترل (Hytrel) روانه بازارها کرد. امروزه شرکت‌های دیگری در سایر نقاط جهان با نام‌های تجاری مختلف دست به تولید این خانواده از TPE ها زده‌اند. شرکت تویوبو (Toyobo) ژاپن با نام تجاری پلپرن (Pelprene)، شرکت لهستانی الانا (Elana) با نام تجاری الیتل (Elitel) از جمله مهم‌ترین تولیدکنندگان این محصول به شمار می‌روند [۲۸]. COPE ها از چند قطعه سخت استری و چندین قطعه نرم اتری یا استری تشکیل می‌شوند. بنابراین این کوپلیمرها می‌توانند هم به صورت کوپلی اتر-استر و هم کوپلی استر-استر موجود باشند [۱۱]. بیشتر COPE های مرسوم از نوع کوپلی اتر-استر هستند و از پلی (تترامیلن اکسید) (PTMO) به عنوان قطعات نرم و از پلی بوتیلن ترفتالات (PBT) به عنوان قطعات سخت ساخته می‌شوند [۲۷، ۷]. با این حال، برای ساخت موادی با خواص متفاوت، اصلاحاتی در مواد اولیه سازنده‌ی COPE ها انجام شده است و یا این که مواد اولیه به کلی تغییر کرده‌اند. برای مثال افزون بر PTMO، مواد دیگری نیز به عنوان فاز لاستیکی آزموده شده یا مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پلی اتیلن اکسید (PEO)، پلی کاپرولاکتون (PCL)، پلی کربنات‌های آلیفاتیک و همچنین پلی دی‌متیل سیلوکسان



شکل ۱۲ مقایسه بیشینه دمای کاری و مقاومت TPE های مختلف نسبت به روغن [۱۱].



شکل ۱۱ مقایسه نسبت کارایی به قیمت TPE های مختلف [۱۱].

کاری و نیز مقاومت به حلال‌ها و مواد هیدروکربنی از جمله مهم‌ترین پارامترها برای انتخاب TPE ها به‌شمار می‌آیند. این پارامترها، کارایی و کاربرد نهایی TPE را تعیین می‌کنند [۶]. شکل ۱۲ مقاومت به روغن و بیشینه دمای کاری TPE های مختلف را با هم مقایسه کرده است.

### ۶ نتیجه‌گیری

TPE ها شامل گستره وسیعی از آلیاژها و کوپلیمرهای سنتزی هستند که با داشتن خانواده‌های مختلف که هر کدام به‌نوبه خود دارای خواص ویژه‌ای هستند، در زمینه‌های مختلف علمی و صنعتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. تغییر اجزای سازنده هر خانواده می‌تواند خواص و کاربردهای جدیدی برای این مواد فراهم آورد.

TPE ها در عین دارا بودن خواص لاستیک‌ها، مانند پلیمری گرمانرم فرایند می‌شوند.

TPE ها برای جایگزینی پلیمرهای دیگر و به‌ویژه لاستیک‌های گرماسخت در صنایع مختلف مانند خودروسازی، راه‌سازی، برق و الکترونیک، پزشکی، چسب و غیره استفاده می‌شوند. برای مثال، امروزه TPE ها در بسیاری از کاربردها جایگزین EPDM، لاستیک بیوتیل و NBR شده‌اند. افزون بر این، TPE ها برای بهبود خواص گرمانرم‌ها مانند PP، PC، PVC، PBT و غیره نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

انتقال شیشه‌ای فاز لاستیکی، پایین‌تر باشد، TPE در گستره دمایی کاری بیشتری، عمل می‌کند. همچنین افزایش مقدار فاز سخت، موجب افزایش یافتن مدول TPE در گستره دمایی کاری می‌شود. شکل ۱۰ این مفاهیم را به‌صورت مقایسه‌ای میان پنج مورد از TPE ها، به‌تصویر کشیده است. بر اساس اطلاعات ارائه شده در شکل ۱۰ می‌توان گفت، TPAE ها دارای دمای کاری بالاتری نسبت به سایر TPE ها هستند. از این نظر SBC ها از سایر TPE های مورد اشاره در شکل ۱۰، ضعیف‌تر هستند. اما باید توجه داشت که دمای انتقال شیشه‌ای فاز لاستیکی موجود در SBS پایین‌ترین مقدار را دارد. برای مثال  $30^{\circ}\text{C}$  تا  $50^{\circ}\text{C}$  کم‌تر از TPAE ها است. این نشان می‌دهد که در دماهای پایین، رفتار لاستیکی بهتری نسبت به TPE های مورد اشاره در شکل ۱۰ از خود نشان می‌دهد. بسته به نوع مواد اولیه، چگونگی فرایند سنتز و نیز میزان تولید TPE ها، قیمت این مواد تغییر می‌کند. نسبت کارایی به قیمت (Performance/Price) پلیمرها یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که به‌منظور انتخاب بهترین پلیمر برای استفاده در کاربردی خاص، به‌کار گرفته می‌شود [۱۲].

در شکل ۱۱ کوشش شده است که به‌صورت خیلی ساده، نسبت کارایی به قیمت پرمصرف‌ترین TPE ها به‌صورت کیفی با هم مقایسه شوند. بر اساس شکل ۱۱ TPAE ها با وجود این که بیش‌ترین کارایی را در بین TPE ها دارند، دارای بالاترین قیمت نیز هستند. همچنین SBS با وجود ارزان‌قیمت بودن نسبت به سایر TPE ها، کم‌ترین کارایی را دارد. بیشینه‌ی دمای



## مراجع

1. Bhowmick A. K., Stephens H., (Eds.) Handbook of Elastomers, CRC Press, 2nd Edition, UK, **2000**.
2. Naskar A.K., Bhowmick A.K., De S.K, Thermoplastic Elastomeric Composition Based on Ground Rubber Tire, *Polymer Engineering & Science*, 41, 1087-1098, **2001**.
3. Bhattacharya A.B., Chatterjee T., Naskar K, Automotive Applications of Thermoplastic Vulcanizates, *Journal of Applied Polymer Science*, 137, **2020**, DOI:org/10.1002/app.49181
4. Mark J. E., Erman B., Roland M. (Eds.). The Science and Technology of Rubber, Academic Press. Fourth Edition, USA, **2013**.
5. Wu Y., Shentu B., Weng Z., Synergistic Effect of SBS and Trimethylpropane Trimethacrylate (TMPTMA) on Dynamically Vulcanized SEBS/PP Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 1-7, **2017**.
6. Mark J. E., Erman B., Roland M., The Science and Technology of Rubber, Academic Press, Fourth Edition, USA, **2013**.
7. Brendan R. Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Marcel Dekker Inc, USA, 2004.
8. Amin S., Amin M., Thermoplastic Elastomeric (TPE) Materials and Their Use in Outdoor Electrical Insulation, *Reviews on Advanced Materials Science*, 29, 30-115, **2011**.
9. Ismail N. H., Mustapha M., A Review of Thermoplastic Elastomeric Nanocomposites for High Voltage Insulation Applications, *Polymer Engineering & Science*, 58, 36-63, **2018**.
10. White J., De S.K. Naskar K., Rubber Technologist's Handbook Volume 2, Smithers Rapra, UK, **2009**.
11. Kear K.E., Developments in Thermoplastic Elastomers, *Smithers Rapra*, 14, **2003**.
12. Jiri G.D., Handbook of Thermoplastic Elastomers, William Andrew Publishing, USA, **2007**.
13. Asay R. E., Hein M. D., Wharry D. L., Blends and Alloys of Vinyl Technology and Applications, *Journal of Vinyl Technology*, 15, 76-81, **1993**.
14. Robeson L. M., McGrath J. E, Miscibility of Poly (Vinyl Chloride) With Ethylene-ethyl Acrylate-carbon Monoxide Terpolymers, *Polymer Engineering & Science*, 17, 300-304, **1977**.
15. He M., Li Y., Qiao B., Ma X., Song J., Wang M, Effect of Dicumyl Peroxide and Phenolic Resin as a Mixed Curing System on the Mechanical Properties and Morphology of TPVs Based on HDPE/ground Tire Rubber, *Polymer Composites*, 36, 1907-1916, **2015**.
16. Shi X., Wu J., Zhen X., Xie H., Xiong C, Influence of Extender Oil Composition on Flowing Property, Thermal Stability, and Morphology of Styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene Copolymer/polypropylene/oil blends, *Polymers for Advanced Technologies*, 30, 2370-2380, **2019**.
17. Liu Y., Zhou T., Zhang A., Generation Mechanism of Oxidation Products During the Air Atmosphere Oxidation of SEBS/PP Blends: Tracked by 2D Correlation Infrared Spectroscopy, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217, 2501-2516, **2016**.
18. Banerjee S.S., Burbine S., Kodihalli Shivaprakash, N., Mead J, 3D-printable PP/SEBS Thermoplastic Elastomeric Blends: Preparation and Properties, *Polymers*, 11, 347, **2019**.
19. Zaikin A.E., Akhmetov A.R., Influence of the Peroxide Vulcanization Coagent on the Properties of a Blend of Polypropylene with Hydrogenated Styrene-butadiene-styrene Block Copolymer, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 92, 339-346, **2019**.
20. Tomacheski D., Pittol M., Ermel C.E., Simões D.N., Ribeiro V.F., Santana R.M, Influence of Processing Conditions on the Mechanical Properties of SEBS/PP/oil blends, *Polymer Bulletin*, 74, 4841-4855, **2017**.
21. Ohlsson B., Törnell B, Blends and Interpenetrating Polymer Networks of Polypropylene and Polystyrene-block-poly (Ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene. 2:Melt Flow and Injection Molding Properties, *Polymer Engineering & Science*, 38, 108-118, **1998**.
22. Sharma R., Maiti S.N., Modification of Tensile and Impact Properties of Poly (Butylene terephthalate) by Incorporation of Styrene-ethylene-butylene-styrene and Maleic Anhydride-grafted-SEBS (SEBS-g-MA) Terpolymer, *Polymer Engineering & Science*, 53, 2242-2253, **2013**.
23. Dai Z., Feng Z., Feng C., Meng L., Li C., Wang C., Bai Y, Thermoplastic Polyurethane Elastomer Induced Shear Piezoelectric Coefficient Enhancement in Bismuth Sodium Titanate-PVDF Composite Films, *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 49818, **2021**.
24. Lu F., Liu Y., Wang F., Mai Y. L., Li D.Y., Effect of Organo-Modified Montmorillonite on the Morphology and Properties of SEBS/TPU Nanocomposites, *Polymer Engineer-*

- ing & Science*, 60, 850-859, **2020**.
25. Nofar M., Mohammadi M., Carreau P.J., Effect of TPU Hard Segment Content on the Rheological and Mechanical Properties of PLA/TPU Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 137, **2020**, DOI:org/10.1002/app.49387
26. Hepburn C., Polyurethane Elastomers, *Springer Science & Business Media*, Second Edition, UK, **2012**.
27. Fakirov S., Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomer, Wiley-VCH, Germany, **2005**.
28. Lu P., Zhao Z.Y., Xu B.R., Li Y.M., Deng C., Wang Y.Z, A Novel Inherently Flame-Retardant Thermoplastic Polyamide Elastomer, *Chemical Engineering Journal*, 379, **2020**, DOI:org/10.1016/j.cej.2019.122278