

APRIMORAMENTO DO MÉTODO DE ESFOLIAÇÃO LÍQUIDA PARA DISPERSÃO DE PARTÍCULAS DE GRAFITE NANOESTRUTURADO EM POLIURETANO TERMOPLÁSTICO *

Gustavo Peixoto de Oliveira¹
Fernanda Cabrera Flores Valim²
Leice Gonçalves Amurin³
Ricardo Keitel Donato⁴
Ricardo Jorge Espanhol Andrade⁵

Resumo

Neste trabalho, foram obtidos compósitos de grafite nanoestruturado (GNE) incorporado em Poliuretano Termoplástico (TPU). As partículas foram obtidas através da esfoliação líquida com adição de três diferentes tipos de surfactantes: Dodecilsulfato de sódio, Hexadecil-3-metilimidazólico e Ácido Oleico. Das suspensões obtidas foram realizadas as análises de espectroscopia Raman e microscopia de força atômica, indicando que se obteve grafite nanoestruturado. Em um segundo momento, os compósitos foram obtidos a partir da incorporação do GNE na matriz polimérica via solvente (*casting*). Os compósitos, por sua vez, foram caracterizados através de espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia óptica, evidenciando o efeito da adição de diferentes tipos de surfactantes na esfoliação do grafite.

Palavras-chave: Compósitos; Exfoliação Líquida do Grafite; Poliuretano Termoplástico.

OPTIMIZATION OF LIQUID PHASE EXFOLIATION FOR NANOSTRUCTURED GRAPHITE DISPERSION IN THERMOPLASTIC POLYURETHANE

Abstract

In this work nanostructured graphite based thermoplastic polyurethane (TPU) composites were obtained. The particles were obtained by liquid exfoliation with the addition of three different types of surfactants: Sodium Dodecylsulfate, Hexadecyl-3-methylimidazole and Oleic Acid. The Raman spectroscopy and atomic force microscopy analyzes were carried out in order to characterizing how particles were dispersed. The GNE was incorporated in the polymeric matrix via casting. The composites were characterized by the analysis of infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and optical microscopy, evidencing the effect of the addition of different types of surfactants in the exfoliation of graphite.

Keywords: Composites; Graphite Liquid Phase Exfoliation; Thermoplastic Polyurethane.

¹ *Engenheiro Mecânico, bacharel, iniciação científica, Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno, Nanomateriais e Nanotecnologias da Universidade Presbiteriana Mackenzie (Mackgraph), São Paulo, SP, Brasil.*

² *Engenheira de Materiais, bacharel, doutoranda, Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, Mackgraph, São Paulo, SP, Brasil.*

³ *Tecnóloga em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos, bacharel, pós-doutoranda, Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, Mackgraph, São Paulo, SP, Brasil.*

⁴ *Química Industrial, bacharel, Professor pesquisador, Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, Mackgraph, São Paulo, SP, Brasil.*

⁵ *Engenheiro de Polímeros, bacharel, Professor pesquisador, Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, Mackgraph, São Paulo, SP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos têm sido foco de estudo devido à um constante avanço a fim de se obter materiais avançados de alto desempenho. Esses atendem diversas propriedades conjugadas, atribuindo excelentes propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e/ou magnéticas [1]. Indústrias como aeroespacial, submarina, de biotecnologia, têxtil, de energia e de transporte expressão grande interesse nessa área. Concretos, fibras ópticas, estruturas de veículos mais leves e resistentes, telas touchscreen e dobráveis, entre outros, são exemplos de algumas aplicações [2]. Nesse âmbito, houve o desenvolvimento de novos compósitos partindo de matriz polimérica com a incorporação de partículas, em muitos casos são utilizadas nanopartículas em que uma das dimensões está na da ordem de 100 nm ou menor. A vantagem da utilização dessas partículas está relacionada às grandes melhorias nas propriedades da matriz polimérica a partir da adição de baixos níveis das mesmas, despertando grande interesse científica e industrial [3].

Neste contexto, um polímero que se mostra interessante na utilização como matriz polimérica é o Poliuretano Termoplástico (TPU). O TPU é um polímero de ampla aplicação que pode ser aplicado em diversas áreas, tais como, tubos flexíveis, correias, peças externas de automóveis, calçados de esqui, até aplicações mais nobres como membranas e implantes médicos [4]. Os TPUs foram os primeiros materiais elastoméricos homogêneos que puderam ser processados como termoplásticos. Ou seja, foram os primeiros materiais poliméricos a combinar tanto o comportamento mecânico das borrachas quanto a características dos termoplásticos. Esta característica é devido ao tipo de estrutura em separação de fase que estes polímeros apresentam, ou seja, em sua estrutura morfológica há presença de domínios macios (fase borrachosa) e domínios rígidos (fase termoplástica) [5]. Desta forma, o poliuretano termoplástico tem se tornado um recurso inovador em tecnologias como músculos artificiais, tanto pelas suas propriedades mecânicas quanto pela sua biocompatibilidade, fazendo com que estruturas musculares como a esquelética e a cardíaca estejam ao nosso alcance [5][6].

A partir da vasta aplicação do TPU em diversos segmentos, o interesse de aprimorar suas propriedades pode ser através da incorporação de nanopartículas. Na atualidade, o grafeno é um excelente candidato para a obtenção de nanocompósitos, especialmente em aplicação de musculatura artificial [7]. O grafeno apresenta excelentes propriedades térmicas, mecânicas e elétricas [8]. A incorporação de tais partículas no TPU atribui propriedades elétricas e mecânicas que colaboram ainda mais para as aplicações tecnológicas atuais [9]. Além disso, o método de obtenção do grafeno de forma a ser mais vantajosa em termos de baixo custo e de boa produtividade, é uma questão amplamente estudada [9][10][11].

Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo de diferentes sistemas de esfoliação líquida do grafite adicionando diferentes surfactantes de maneira a verificar a melhor dispersão da partícula obtida na matriz polimérica e dificultar a aglomeração das partículas já esfoliadas. Para tal, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica, na caracterização da partícula; e espectroscopia no infravermelho, Análise Termogravimétrica, e Microscopia óptica para os compósitos obtidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O Poliuretano Termoplástico utilizado para a realização desse trabalho foi fornecido pela empresa Delmac do Brasil, sendo um TPU a base de Poliéster, da linha Delthane®, série X80. O solvente utilizado para a realização do *casting* e esfoliação das partículas foi o tetrahidrofurano (THF), Synth. O material de partida para a esfoliação líquida foi o grafite em pó, fornecido pela Sigma-Aldrich, com partículas menores de 45 µm.

2.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

2.2.1 ESFOLIAÇÃO LÍQUIDA

A esfoliação do grafite em pó foi realizada em tetrahidrofurano na concentração de 0,5 mg/ml e a suspensão foi sonicada por 3 horas em banho de ultrassom à 25 °C. Para funcionalização da partícula foram adicionados 0,1 % em massa de três diferentes tipos de surfactante em THF – uma vez que o TPU sofre hidrólise - formando quatro sistemas de esfoliação conforme apresenta a Tabela 1. As suspensões preparadas com a adição de surfactantes também sofreram o mesmo processo de sonicação.

Tabela 1. Descrição dos sistemas de esfoliação estudados

Sistema	Descrição
GNE	grafite em THF
GNE_S1	grafite em THF + Dodecilsulfato de sódio (SDS)
GNE_S2	grafite em THF + Hexadecil-3-metilimidazolico
GNE_S3	grafite em THF + Ácido Oleico

2.2.2 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os filmes de TPU e seus compósitos, foram produzidos pela técnica de obtenção via solução (*casting*). Os pellets de TPU foram solubilizados em tetrahidrofurano, em uma solução com concentração de 10 % em massa de polímero, previamente à esfoliação das partículas. A solução permaneceu, então, em um agitador magnético por 5 horas, a 75 °C. Após solubilizada, a solução foi entornada em um recipiente de vidro, permaneceu em evaporação controlada por cerca de 96 horas, formando filmes de espessura inferior a 1 mm. Para remoção total do solvente as amostras foram secas por 5 horas a 90 °C em estufa à vácuo.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE

2.3.1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas do sobrenadante das suspensões esfoliadas, gotejadas sobre uma lâmina de vidro, secas à temperatura ambiente, e então analisadas por meio de um espectrômetro Raman, WITEC, utilizando o laser verde com comprimento de onda de 532 nm.

2.3.1.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

As amostras de TPU foram analisadas no modo *ScanAsyst* por um microscópio de força atômica marca Bruker, modelo Dimension Icon. E as imagens foram tratadas pelo software Gwyddion.

2.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

2.3.2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Filmes de TPU com espessura inferior a 1 mm foram analisados por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, utilizando um equipamento marca Shimadzu, com resolução de 4 cm⁻¹ e número de varreduras equivalente a 32. As amostras foram analisadas no modo de Refletância Total Atenuada (ATR)

2.3.2.2 TERMOGRAVIMETRIA

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada em um equipamento SDT Q600, da marca TA Instrument. As amostras foram aquecidas de 25 a 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de O₂.

2.3.2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

Para as análises morfológicas, foi utilizado um microscópio óptico, marca Nikon, modelo ECLIPSE LV100ND, sendo luz refletida para a análise da superfície e fundo dos compósitos e transmitida na análise do meio dos filmes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO MULTICAMADAS

Das suspensões sonicadas, foi analisado o sobrenadante estabilizado após o período de uma semana, conforme ilustra a Figura 1, de modo a avaliar a estabilidade de suspensão das partículas em meio solvente. Pode ser observado que o surfactante S1 desestabiliza a suspensão de GNE em THF, pois ocorre segregação e precipitação de grande porcentagem do grafite. No caso dos surfactantes S2 e S3, pode ser observado que a quantidade de precipitados é bem menor, podendo indicar que as partículas estão suspensas ao meio solvente.

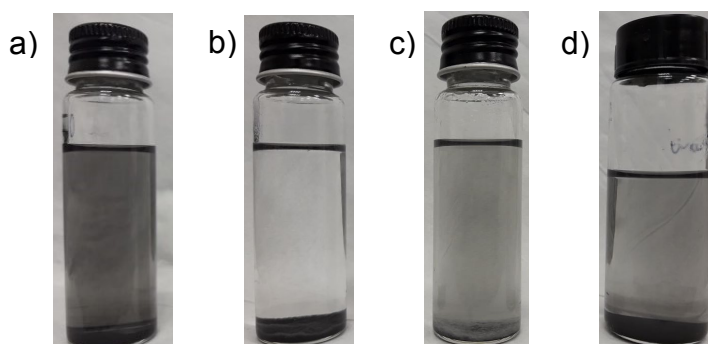


Figura 1. Ilustração dos sistemas esfoliados após 1 semana em repouso: a) GNE, b) GNE_S1, c) GNE_S2, e d) GNE_S3.

3.1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Do sobrenadante apresentado na Figura 1, realizou-se a análise de espectroscopia Raman, conforme resultados apresentados no gráfico da Figura 2.

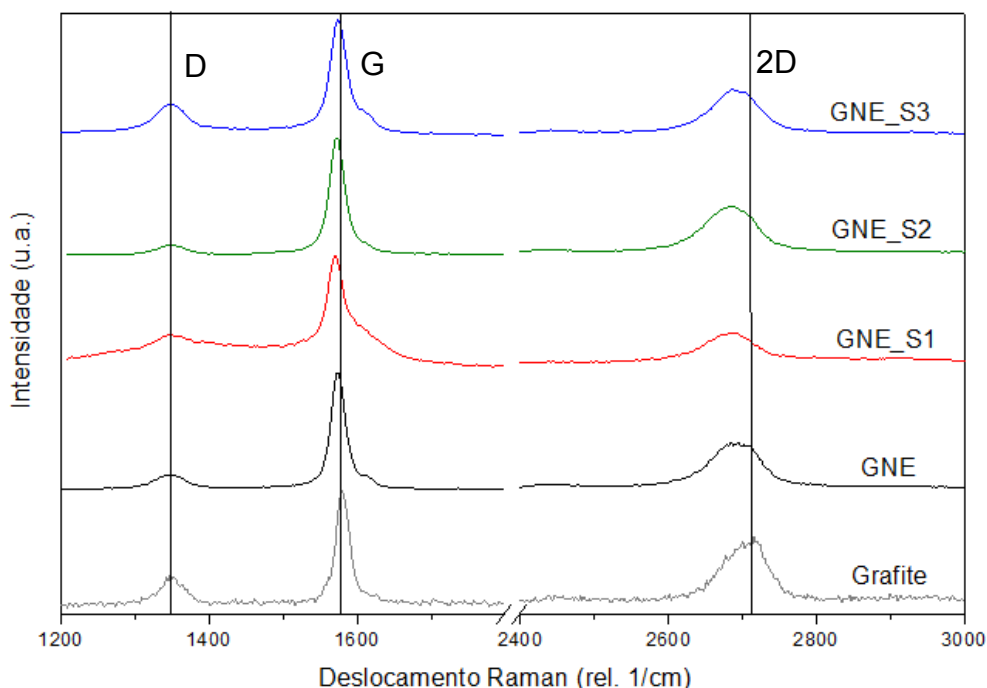


Figura 2. Espectroscopia Raman comparando os diferentes sistemas obtidos.

Na Figura 2 pode ser visto a presença das bandas D e G e 2D, sendo características de materiais gráfiticos. A banda D é comumente associada a falhas na estrutura das lamelas de grafeno - ligações sp^2 -; bem como, à efeitos de borda. A banda G, por sua vez, é correlacionada ao estiramento C=C das estruturas gráfiticas e grau de grafitação da amostra, à medida que os valores de número de ondas aumentam, menor é o grau de grafitação das lamelas. Já a banda 2D, pode ser correlacionada ao número de camadas presente em uma folha de grafeno, a medida em que é verificado um deslocamento desta banda para menores valores de deslocamento Raman, uma menor quantidade de folhas pode ser atribuída a esta estrutura [12]. Deste modo, observando o deslocamento da banda 2D das amostras esfoliadas, sugere-se que houve uma diminuição no número de camadas, sendo um indicativo da obtenção de um material parcialmente esfoliado – grafite nanoestruturado (GNE). Também, pode ser observado que o processo de esfoliação não gerou defeitos às partículas, sendo uma vantagem à preservação das propriedades do grafite.

3.1.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A Microscopia de Força Atômica, pode ser utilizada para estimar o tamanho médio das partículas esfoliadas provindas do grafite.

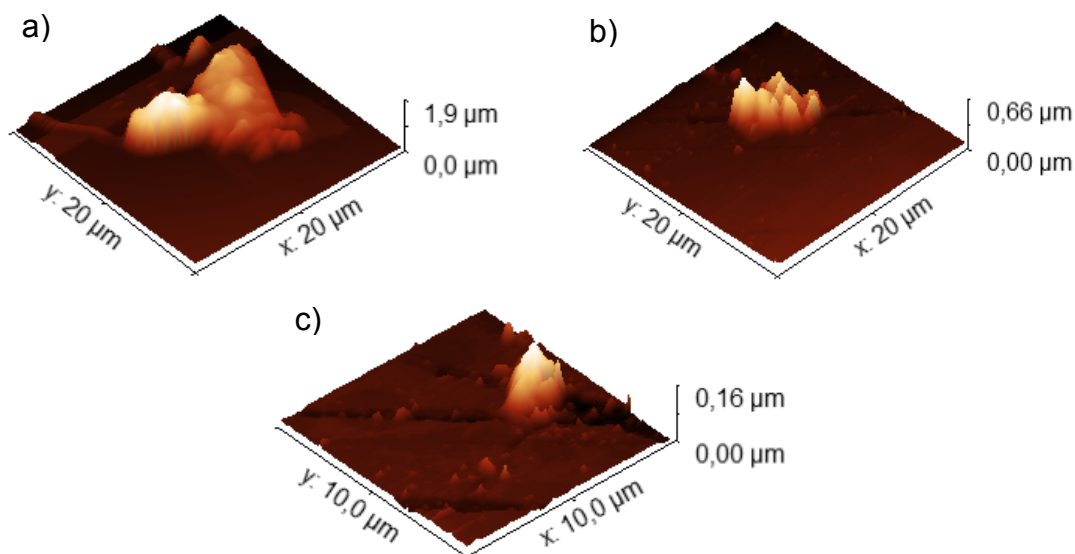


Figura 3. Microscopia de força atômica: a) grafite, b) grafite poucas camadas e c) grafite nanoestruturado.

A Figura 3 ilustra a comparação entre partículas de grafite anterior e posterior o processo de esfoliação. É possível verificar que durante tal processo, ao passo em que as partículas estão sendo esfoliadas, as mesmas também sofrem uma quebra das folhas do plano basal do grafite. Desse modo, o composto passa a apresentar partículas pequenas e de poucas camadas lamelares, sendo verificada a presença de grafite de poucas camadas (Figura 3b), um maior número de grafite nanoestruturado (GNE), sugerindo ainda a presença de grafeno multicamadas, conforme ilustra a Figura 3c.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Uma vez obtidos os filmes de compósitos, os mesmos tiveram suas composições químicas, propriedades térmicas e morfológica exploradas, conforme apresentam os resultados a seguir.

3.2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho foi realizada dos filmes de compósitos, e seus resultados são apresentado na Figura 4.

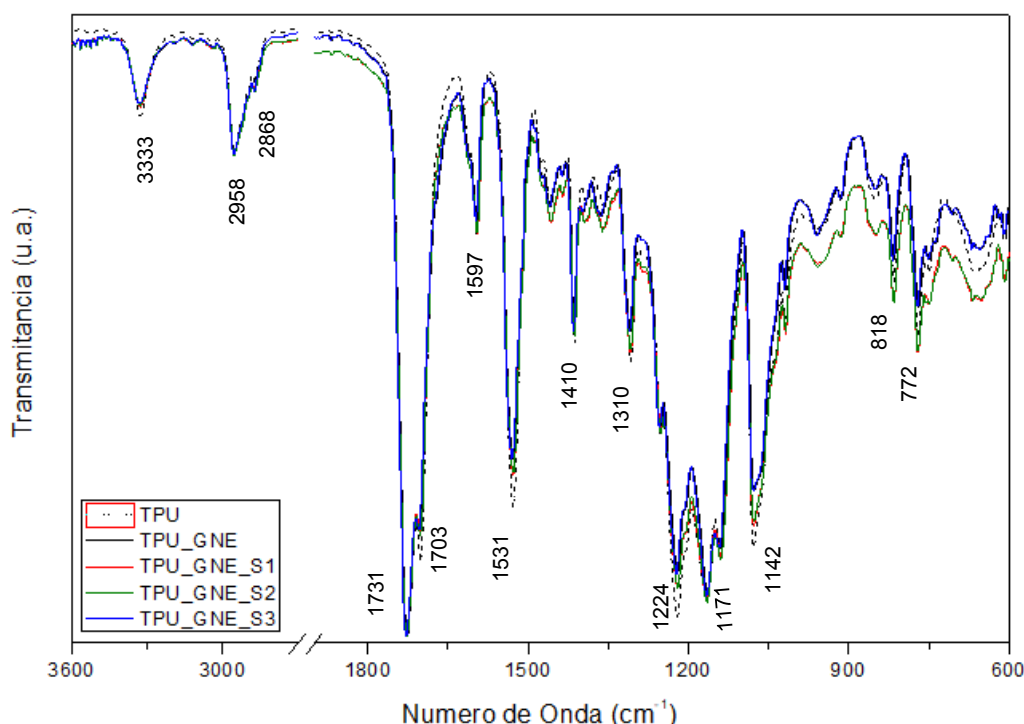


Figura 4. Espectroscopia no infravermelho comparando os compósitos obtidos a partir dos diferentes sistemas de esfoliação.

Pode-se observar na Figura 4 as principais bandas características do poliuretano, tais como uma primeira banda de 3333 cm^{-1} , sendo referente a vibração de estiramento da amina secundária (N-H), seguida pelo estiramento vibracional da ligação C-H₂, com base nas absorções em $(2958\text{ e }2868)\text{ cm}^{-1}$, que também é observada em 1414 cm^{-1} pela sua deformação angular no plano. O grupo uretano também pode ser identificado pelas bandas de absorção: 1731 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O – amida I) e 1531 cm^{-1} (deformação angular no plano do grupo NH – amida II). A ligação poliéster, por sua vez, pode ser detectada pelo estiramento em 1224 cm^{-1} (grupo COOC), enquanto o anel benzênico proveniente do diisocianato é caracterizado pela absorção em $(1597, 818\text{ e }772)\text{ cm}^{-1}$ [13][14][15][16].

Uma ligação que se faz de grande importância na estrutura do TPU é a ligação de hidrogênio, que pode estar presente em diferentes interações ao longo da cadeia polimérica. A absorção no comprimento de onda de 1703 cm^{-1} é correlacionada a ligação de hidrogênio com a carbonila (C=O). Quando comparado ao TPU puro os compósitos apresentam menor absorção nesta banda, o que pode estar atrelado a um

maior espaçamento entre as cadeias oriundo da adição das partículas, podendo ser um indicativo que as partículas tendem a ser localizadas no domínio rígido do poliuretano.

3.2.2 TERMOGRAVIMETRIA

A análise termogravimétrica do material foi realizada primeiramente para determinar as temperaturas de degradação do material em um ambiente oxidativo, conforme apresenta a Figura 5.

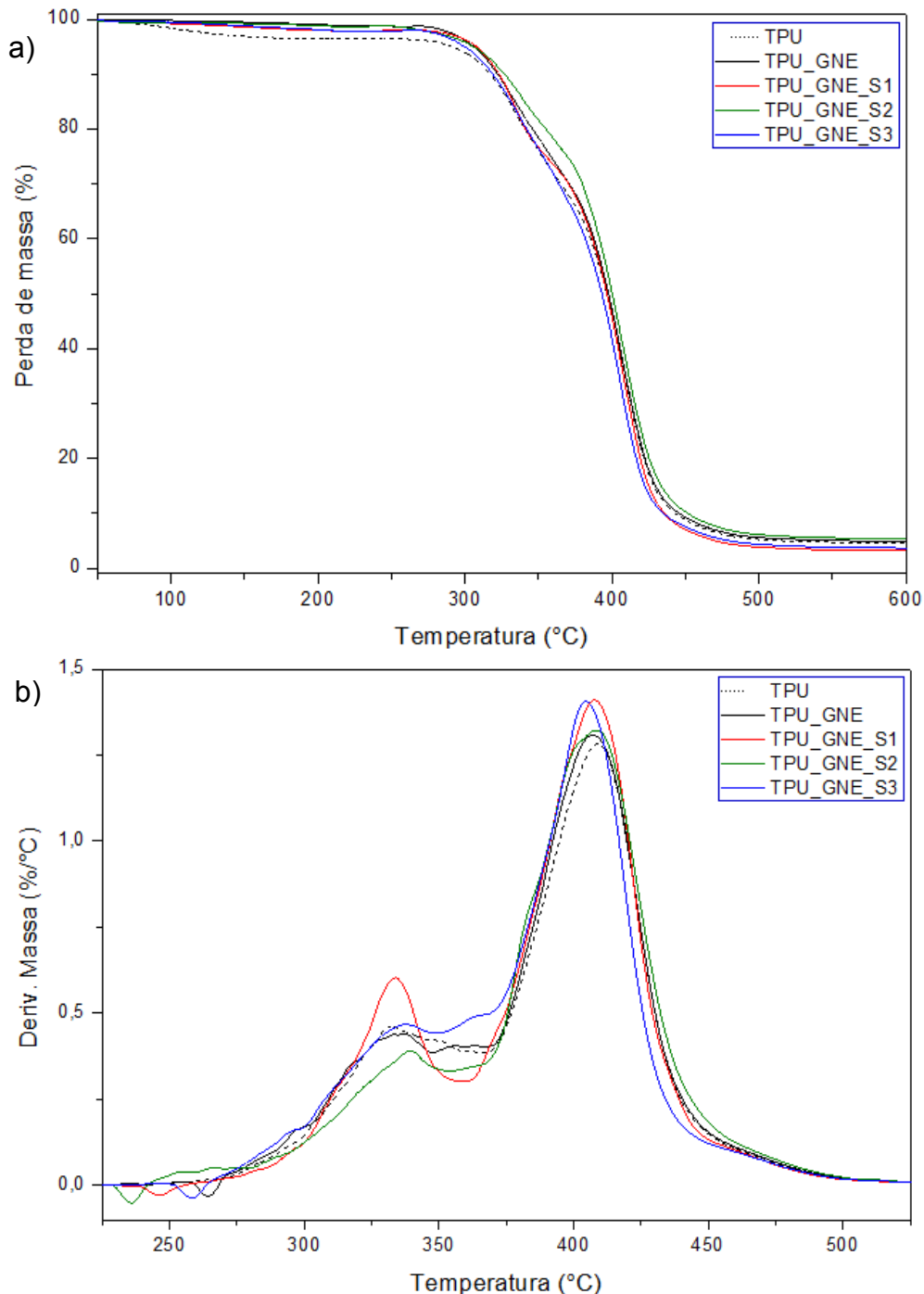


Figura 5. a) Análise termogravimétrica e b) DTG, dos compósitos comparados ao polímero puro.

Uma primeira análise é realizada quanto perda de massa por umidade até 200 °C, de aproximadamente 1 % para os compósitos e 5 % para o TPU puro. Uma segunda abordagem é referente as principais temperaturas de degradação evidenciadas na Figura 5b. De acordo com a literatura, os primeiros picos da derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG), por volta dos 330 °C, correspondem a dissociação ou despolimerização do grupo uretano, resultando na formação de CO₂ durante a degradação com a formação do diisocianato e diol. O pico de maior intensidade em 400 °C, é descrito como a decomposição do segmento elastomérico, enquanto degradações em temperaturas maiores correspondem a degradação de carbono residual [17][18][19].

Ao observar a Figura 5b observa-se a tendência do deslocamento do primeiro pico tanto para a direita tanto para a esquerda dependendo do surfactante utilizado. Ao utilizar o SDS (S1), a amostra apresenta deslocamento para esquerda indicando assim a despolimerização mais rápida do compósito, esse efeito pode ser associado ao tamanho de partícula ser maior, e conseqüentemente, afetar na formação de fase dos domínios rígidos. Em contrapartida, ao utilizar os surfactantes Hexadecil-3-metilimidazolico (S2) ou o Ácido Oleico (S3), observa-se a tendência do deslocamento à direita, presumindo assim a tendência de despolimerização mais lenta do compósito. Nesses casos, as partículas podem atuar como um dissipador de energia térmica retardando a degradação do polímero. Também deve ser considerado que a presença de partículas menores tendendo a ser localizada na fase rígida, podendo influenciar no grau de cristalização desse domínio. É interessante notar a influência das partículas na propriedade térmica do compósito mesmo que em baixas concentrações, 0,1 % em massa, evidenciando a vantagem de se obter partículas cada vez menores atuando com efeitos significativos sob o polímero puro.

3.2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

A análise por Microscopia Óptica teve como intuito observar a homogeneidade da dispersão das partículas na matriz e a esfoliação do grafite nanoestruturado. Além disso, foi destacada a influência dos surfactantes em suas respectivas amostras, conforme apresenta a Figura 6.

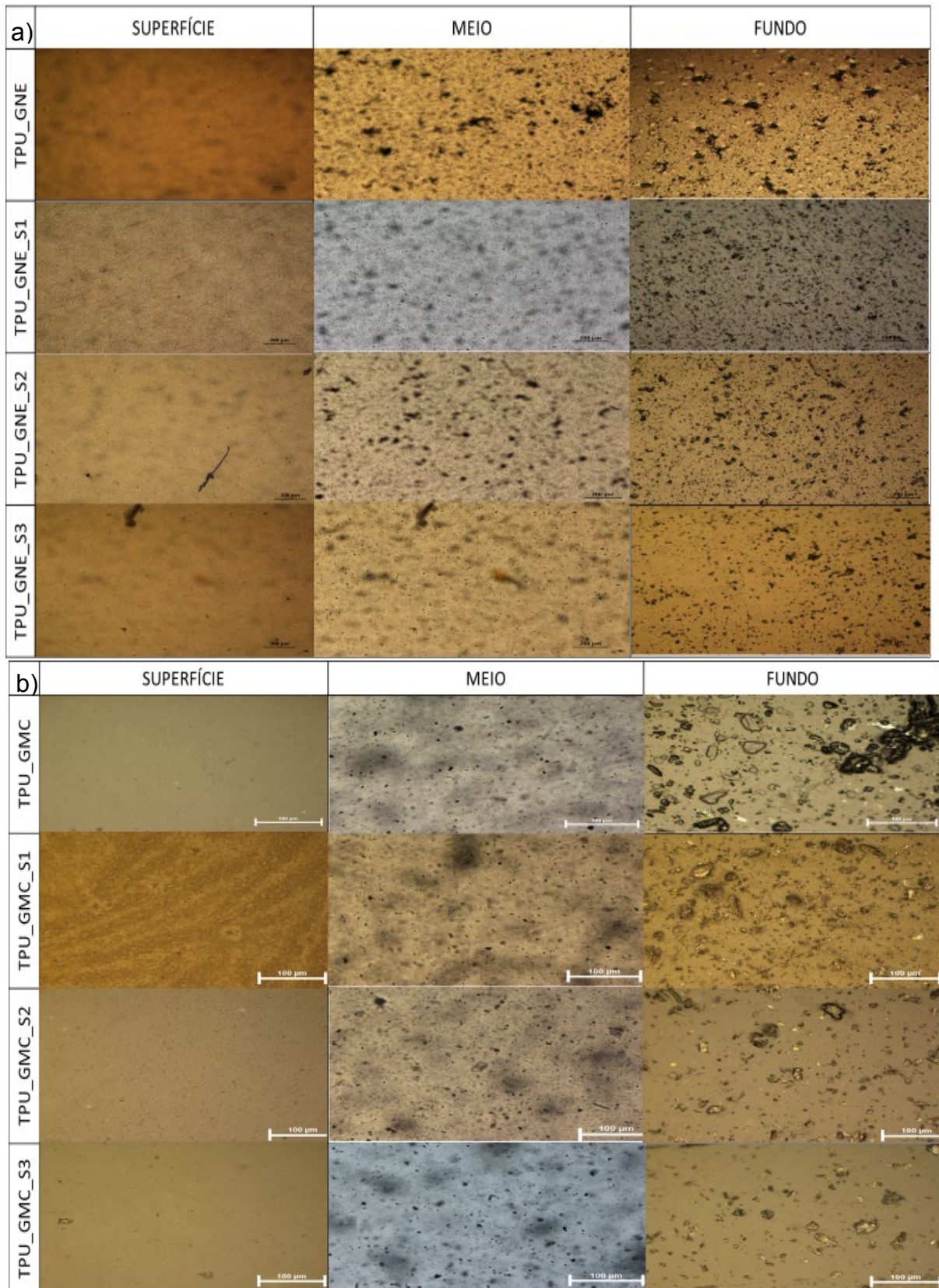


Figura 6. Micrografias dos compósitos com ampliação de a) 50 e b) 200 vezes.

As imagens da Figura 6a indicam a tendência das diferentes amostras enquanto a dispersão. No compósito que tem como o surfactante o SDS (S1) observa-

se que há uma boa dispersão por todo material, constituindo assim uma homogeneidade. Como foi mostrado na seção 3.1, esse surfactante provocou alta agregação e precipitação das partículas, podendo ser observado a grande quantidade de presença de partículas em escala micrométrica, estes resultados indicam que o surfactante S1 não é um bom candidato à dispersão de grafite. Com os outros dois surfactantes essas características se invertem, a presença de partículas de tamanhos micrométrico diminui drasticamente, principalmente para o S3, sendo um indicativo que as partículas apresentam tamanhos nanométricos, principalmente no sobrenadante, sendo necessárias outras técnicas de microscopias para observar essas partículas. Nas micrografias da Figura 6b, a visualização da esfoliação do grafite se torna mais visível. A amostra provinda do surfactante Ácido Oleico (S3) mostra-se como mais vantajosa na esfoliação do grafite, uma vez que essa apresenta maior número de partículas menores. Esses resultados corroboram com as análises prévias das suspensões como apresentado na seção 3.1.

4 CONCLUSÃO

Através das diferentes técnicas de caracterização executadas neste trabalho podemos concluir que o uso do surfactante para a interação entre partícula e polímero garantindo a sua dispersão é promissora. Através do método de microscopia, visualmente pode ser observado que ocorre uma melhor dispersão da partícula na matriz juntamente com a diminuição de corpo de fundo. No quesito de esfoliação do grafite, deduz-se que a presença dos surfactantes auxiliou no processo, como demonstrado nos métodos de microscopia por força atômica e de espectroscopia Raman. No entanto, enquanto o grafite perde em número de camadas lamelares, o mesmo sofre de quebra de suas folhas, apresentando tanto grafite com poucas camadas, como grafite nanoestruturado (principalmente no sobrenadante). Ainda assim, o compósito apresenta ganho em propriedades térmicas, indicando um processo mais lento em sua degradação.

REFERÊNCIAS

- [1] Novos materiais: tecnologia e aspectos econômicos. Rupen Adamian. 1ª edição. Editora: COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.
- [2] CALLISTER, William. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2007. 705 p.
- [3] Jeffrey Jordana, Karl I. Jacob, Rina Tannenbaum, Mohammed A. Sharaf, Iwona Jasiuk. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. 2005; 393: 1-11
- [4] “Datasheet Delthane Polyurethane.” Delmac do Brasil, 2013.
- [5] J.G. Drobny. Handbook of Thermoplastic Elastomer. Norwich: Elsevier Science; 2007.
- [6] N.M.K. Lamba, K.A. Woodhouse, S.L. Cooper. Polyurethanes in biomedical applications. CRC Press; 2000.
- [7] Jiajie Liang, Yanfei Xu, Yi Huang, Long Zhang, Yan Wang, Yanfeng Ma, Feifei Li, Tianying Guo, and Yongsheng Chen. Infrared-Triggered Actuators from Graphene-Based Nanocomposites. 2009;113: 9921- 9927.
- [8] Zarbin AJG, Oliveira MM. Nanoestruturas de Carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? Química Nova. 2013; 36(10): 1533-1539.
- [9] Kim, Hyunwoo; Miura, Yutaka; Macosko, Christopher W.. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. 2010; 22(11): 3441- 3450.
- [10] Nicolosi, Valeria; Chhowalla, Manish; Kanatzidis, Mercouri G.; Strano, Michael S.; Coleman, Jonathan N.. Liquid Exfoliation of Layered Materials. 2013; 340: 72-75
- [11] Hernandez, Yenny; Nicolosi, Valeria; Lotya, Mustafa; Blighe, Fiona M.; Sun, Zhenyu; De, Sukanta; McGovern, I. T.; Holland, Brendan; Byrne, Michele; Gun'ko, Yurii K.; Boland, John J.;Niraj, Peter; Duesberg, Georg; Krishnamurthy, Satheesh; Goodhue, Robbie; Hutchison, John; Scardaci, Vittorio; Ferrari, Andrea C.; Coleman, Jonathan N.. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of grafite. 2008; 3(9): 563-568.

- [12] Robert J Youn, Ian A Kinloch. Graphene and graphene-based nanocomposites. 2013; 1: 145-179.
- [13] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, "Infrared Spectrometry," in *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed., John Wiley & Sons, 2005.
- [14] E. C. Mattos, R. C. L. Dutra, M. F. Diniz, and K. Iha, "Avaliação do uso de técnicas FT-IR para caracterização de cobertura polimérica de material energético," *Polimeros*, vol. 14, no. 2, pp. 63–68, 2004.
- [15] V. Chiono *et al.*, "Polyurethane-based scaffolds for myocardial tissue engineering," *Interface Focus*, vol. 4, no. 1, pp. 20130045–20130045, 2013.
- [16] C. Li, J. Liu, J. Li, F. Shen, Q. Huang, and H. Xu, "Studies of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)/1,4-butanediol (BDO) based TPUs by in situ and moving-window two-dimensional correlation infrared spectroscopy: Understanding of multiple DSC endotherms from intermolecular interactions and motions level," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 53, no. 23, pp. 5423–5435, 2012.
- [17] C. Li, J. Liu, J. Li, F. Shen, Q. Huang, and H. Xu, "Studies of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)/1,4-butanediol (BDO) based TPUs by in situ and moving-window two-dimensional correlation infrared spectroscopy: Understanding of multiple DSC endotherms from intermolecular interactions and motions level," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 53, no. 23, pp. 5423–5435, 2012.
- [18] D. K. Chattopadhyay and D. C. Webster, "Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 10, pp. 1068–1133, 2009.
- [19] M. Herrera, G. Matuschek, and A. Kettrup, "Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 78, no. 2, pp. 323–331, 2002.