

О. М. Шевчук, Н. М. Букартик, М. Р. Чобіт, О. П. Помилуйко, В. С. Токарев
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії
oleh.m.shevchuk@lpnu.ua

ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ СТРУКТУРОВАНИХ ПОЛІАКРИЛАМІДНИХ ГІДРОГЕЛІВ ІЗ НАНОЧАСТИНКАМИ CdS

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.154>

Запропоновано новий спосіб одержання нанокompatитних гідрогелів із вбудованими мінеральними наночастинками. Наночастинки CdS було отримано *in situ* в гідрогелевій матриці на основі кополімеру акриламід та акрилової кислоти в умовах дифузійних потоків структуроутворюючих іонів Cd^{2+} та S^{2-} . Формування наночастинок CdS у полімерній матриці підтверджено методами рентгеноструктурного, енергодисперсійного аналізу, УФ-спектроскопії. Досліджено вплив складу полімерної матриці на фізико-механічні властивості гідрогелю.

Ключові слова: гідрогель; наночастинки CdS; кополімер; структурування; фізико-механічні властивості.

Вступ

Нові технології базуються на розробках нових матеріалів, які можуть бути, зокрема, інноваційною комбінацією відомих компонентів. Структурне поєднання сітки полімерного гідрогелю з наночастинками (метали, неметали, оксиди металів) обіцяє забезпечити покращення функціональності композитного матеріалу при застосуванні в різних галузях: каталізі, електроніці, біосенсоріці, доставці ліків, наномедицині тощо [1–4]. Таке змішування може призвести до синергічного покращення властивостей кожного компонента, наприклад механічної міцності гідрогелю з одночасним зниженням агрегації наночастинок [5–7]. Цей взаємний позитивний вплив і пов'язані потенційні застосування викликали сплеск інтересу в останнє десятиліття у багатьох дослідницьких групах.

Проблеми в застосуванні наночастинок потенційно можуть бути подолані шляхом їх включення в гідрогелі, що призводить до зниження ризиків для здоров'я людини і навколишнього середовища. Водночас, поєднання цих двох абсолютно різних типів матеріалів дозволяє генерувати не тільки структурну різноманітність, але також забезпечити появу комплексу нових властивостей. Таке покращення властивостей

було в центрі уваги досліджень композиційних матеріалів гідрогель/наночастинки, які призвели до поліпшення механічної міцності і здатності до цільової відповіді на зовнішні чинники. Так, Харагучі зі співробітниками показали, що для композитних гідрогелів, на основі наноглин та полідиметилакриламід [8], або поліізопропілакриламід [9], жорсткість і міцність на розрив збільшувалися майже пропорційно вмісту наноглини. Аналогічно, значні зміни механічних властивостей і відгуку на зміни температури спостерігалися для полі-N-ізопропіламідних гідрогелів, у випадку іммобілізації в них наночастинок золота [10]. Таким чином, переваги комбінації двох різних матеріалів, а саме НЧ і гідрогелів призводить до створення передових матеріалів з унікальними властивостями, відсутніми у окремих компонентах.

Нанокompatитні гідрогелі, що містять наночастинки напівпровідників, зокрема НЧ CdS, можуть бути використані в різноманітних галузях для багатьох застосувань: нанофотоніка, нелінійні оптичні пристрої, сенсори, флуоресцентні зонди, УФ-захисні матеріали [11–13]. Наприклад, квантові точки CdS були включені в гідрогелі для отримання флуоресцентних гідрогелів, які можна застосовувати в різних електронних і оптоелект-

ронних пристроях [14]. Автори [15] вивчали підвищену фотокаталітичну активність та інгібування фотокорозії гідрогелів CdS/поліакриламід (ПАМ). Вони показали, що утворення нових зв'язків N–Cd і висока пропускна здатність гідрогелів CdS/ПАМ в UV–Vis світлі різко посилюють фотокаталітичну активність, що робить ці матеріали перспективними для використання у фотокаталітичному виробництві водню.

Для отримання композитів НЧ/гідрогель із різним типами наночастинок, вбудованих в сітку гідрогелю, застосовують п'ять основних підходів: 1) утворення гідрогелю в суспензії наночастинок; 2) фізичне вбудовування наночастинок в гідрогель матриці після гелеутворення; 3) формування наночастинок у попередньо сформованому гелі; 4) зшивання з використанням наночастинок для формування гідрогелів; 5) утворення гелю з використанням наночастинок, полімерів і різних гелеутворюючих молекул [16]. Вибір того чи іншого підходу визначається природою гідрогелю та наночастинок, а також спрямованістю кінцевого застосування композиту наночастинок-гідрогель.

Водночас, розвиток науки і техніки вимагає створення простих і доступних та удосконалення існуючих способів одержання полімер-мінеральних гідрогелів з покращеними характеристиками. Серед них особливої уваги заслуговують зольгель методи синтезу мінеральних наночастинок в умовах обмеженого росту кристалів в сітці гідрогелів, що дозволяють контролювати форму, розмір, розподіл за розміром утворених наночастинок [17–19].

Метою статті є дослідження процесів синтезу напівпровідникових наночастинок в гідрогелевих матрицях в умовах дифузійних потоків структуроутворюючих іонів, стимульованих концентраційними градієнтами.

Матеріали і методи досліджень

Для синтезу мінеральних наночастинок, сформованих *in situ* в гідрогелевих матрицях було розроблено комірки, які становили U-подібну скляну трубку (рис. 1), в середній частині якої проводили синтез зшитого гідрогелю радикальною кополімеризацією акриламиду ААм із акриловою кислотою (АК) і N,N'-метилен-біс-акриламідом (МБА) як структуруючим агентом. Для цього готували роз-

чин мономерної суміші у воді ($V = 2,5$ мл, $C_{\text{мон}} = 1,5$ моль/л, $[\text{АКАм}]:[\text{АК}] = 90:10$ (моль%). Як ініціатор використовували водорозчинний ініціатор радикальної полімеризації персульфат амонію ($C_{\text{ін}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Реакційну суміш заливали в U-подібну трубку і проводили полімеризацію за температури 333 К протягом 8 год. Конверсія мономерів, визначена бромід-броматним методом, становила $98,3 \pm 1,5$ %.

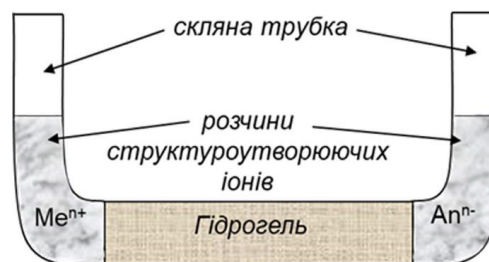


Рис. 1. Схема скляної комірки для синтезу мінеральних наночастинок у гідрогелевих матрицях в умовах дифузійного руху структуроутворюючих іонів

Після завершення синтезу в протилежні коліна комірки заливали по 2 мл водних розчинів, відповідно, ацетату кадмію ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$) та сульфідію натрію (Na_2S). $C_{\text{Cd}(\text{Ac})_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,25$ моль/л. Формування мінеральних наночастинок у таких комірках відбувалось у результаті перебігу іонообмінних реакцій структуроутворюючих іонів, введених у вигляді водних розчинів у протилежні коліна комірки, в результаті їх дифузії в гідрогелі, стимульованої концентраційними градієнтами.

Оптичні спектри нанокompозитних гідрогелів знімали на спектрофотометрі Specord-M40. Зразки готували у вигляді циліндрів діаметром ~ 9 мм і висотою ~ 2 мм. Розмір нанокристалів CdS (D , нм), синтезованих у структурованому гідрогелі, визначали за максимумом поглинання на оптичних спектрах зразків гідрогелів за формулою [20]:

$$D = -6,6521 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^3 + 1,9557 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2 - 9,2352 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda + 13,29, \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі адсорбційного максимуму на спектрі поглинання.

Рентгенограми висушених зразків нанокompозитів знімали з допомогою дифрактометра ДРОН-30 (С.-Петербург, Росія) з використанням Co K_α -випромінювання ($\lambda = 1,78896$ Å) за кімнатної температури.

Вміст елементів (Cd, S) визначали за допомогою електронного мікроскопа РЕМ-1061 (SELM1, Суми), оснащеного рентгенівським енергодисперсійним аналізатором.

Пружні властивості (здатність до стискування) структурованих гідрогелів визначали наступним чином: зразки отриманих гідрогелів у вигляді циліндрів діаметром ~9 мм і висотою 10-12 мм поміщали під прес. Вимірювали висоту зразка при різних навантаженнях. Відносну деформацію визначали за формулою:

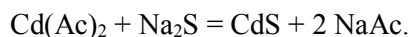
$$\varepsilon = ((h_{\text{поч}} - h_{\text{стис}}) / h_{\text{поч}}) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

де $h_{\text{поч}}$ – висота зразка гідрогелю без навантаження; $h_{\text{стис}}$ – висота навантаженого зразка гідрогелю.

Результати досліджень та їх обговорення

В досліджуваній системі дифузійний потік структуроутворюючих іонів досягається тим, що два водні розчини, що містять прекурсорі – відповідні аніони і катіони, заливаються окремо у праве і ліве коліна комірки. Тому в такій комірці розчини прекурсорів виявляються розділеними гідрогелевою матрицею, що виконує роль мембрани. Внаслідок градієнту концентрацій відбувається дифузійний потік іонів через гідрогелеву матрицю одних назустріч іншим. Взаємодія прекурсорів зумовлює перебіг золь-гель процесу і формування наночастинок в гідрогелевій матриці.

Таким чином у такій комірці (рис. 1) проводили *in situ* золь-гель синтез наноструктур напівпровідникової сполуки CdS при взаємодії розчинів ацетату кадмію і сульфиду натрію, згідно із реакцією:



Зображення отриманого нанокompозитного гідрогелю подано на рис. 2.



Рис. 2. Гідрогель на основі кополімеру полі(АкАм)-ко-(Ак) (90:10) з вбудованими наночастинами CdS

Візуально процес утворення наночастинок CdS у гідрогелевій матриці фіксувався появою яскраво жовтого забарвлення в середині гідрогелю, тоді як вихідний гідрогель та обидва розчини прекурсорів були прозорими і безбарвними. Цікавим є також той факт, що і після проведення процесу обидва розчини прекурсорів в обох колінах поза зоною гідрогелю залишались прозорими і практично безбарвними. Це свідчить про те, що реакція взаємодії іонів Cd^{2+} і S^{2-} відбувається тільки в зоні гідрогелю. Інтенсивність і протяжність забарвлення залежить від концентрацій прекурсорів у розчинах. Залежно від використаних концентрацій розчинів $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ і Na_2S спостерігали забарвлення, що варіювалось від слабо жовтого до яскравого червоно-оранжевого.

Контроль за швидкістю формування наночастинок, їх розміром, а також формою і розподілом в гідрогелевій матриці можна здійснювати змінюючи концентрації прекурсорів у розчинах, температуру процесу, щільність зшивки гідрогелевої матриці, природою і концентрацією функціональних груп в макромолекулах гідрогелевого полімеру.

Як вказувалось вище, в результаті дифузійних потоків іонів у зразках гідрогелю в комірці, заповненій, з одного боку, розчином $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, а з іншого – розчином Na_2S , колір гідрогелю змінюється з безбарвного на жовто-оранжевий, що свідчить про формування наночастинок CdS. Підтвердженням цьому слугують і оптичні спектри у видимій частині спектру (рис. 3). На спектрах спостерігаються екстремуми в області 390–410 нм, що свідчить про формування нанокристалів CdS розміром 3,2–3,6 нм.

Слід також зазначити, що в об'ємі гідрогелю спостерігається деякий градієнт за розміром нанокристалів (рис. 3). Для зразка, виділеного з центральної частини комірки, розмір частинок становить 3,6–3,7 нм, тоді як у зразків, отриманих із крайніх частинок комірки, розмір нанокристалів 3,13,2 нм. Очевидно, що в центральній частині комірки, де зустрічаються дифузійні потоки іонів, їх сумарна концентрація є вищою, що й приводить до швидшого росту нанокристалів та отримання НК з більшим розміром. Водночас, треба зазначити, що різниця у розмірах нанокристалів відрізняється не дуже сильно, ледь перевищуючи 10 %.

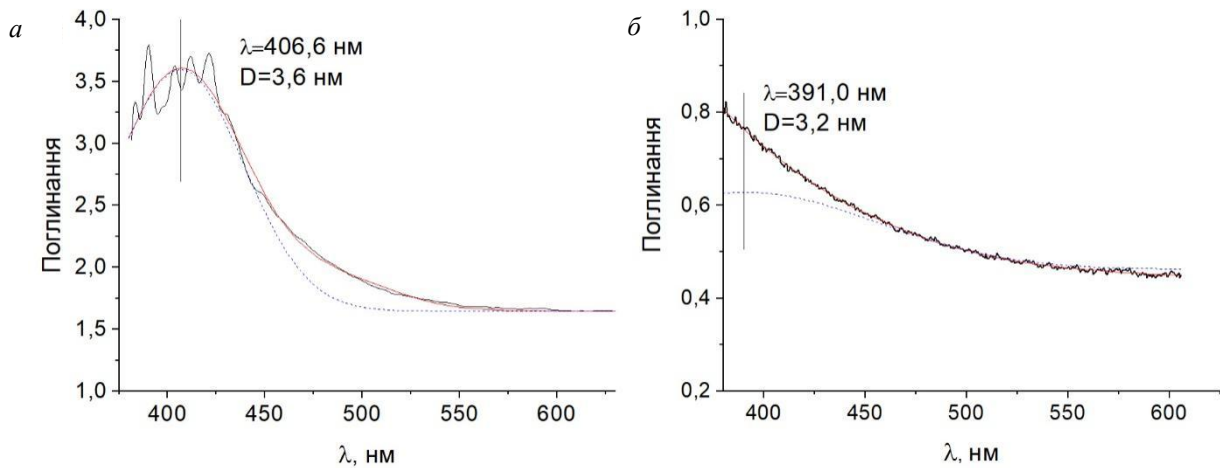


Рис. 3. Спектри поглинання нанокompозитного гідрогелю на основі кополімеру *n*(АкАм-ко-Ак) (90:10), (1 % МБА) та нанокристалів CdS. Зразок із центральної частини комірки (а) та з крайньої частини (б)

На рентгенограмах гідрогелів, наповнених напівпровідниковими наночастинками CdS, з'являються сигнали, відсутні на рентгенограмі полімеру гідрогелевої матриці (рис. 4), і які відповідають кубічній структурі кристалів CdS (сфалерит). Велика ширина цих сигналів може вказувати на формування дуже маленьких наночастинок розміром 2–4 нм. Цей результат добре узгоджується з даними, отриманими зі спектрів оптичного поглинання отриманих гідрогелів (рис. 4).

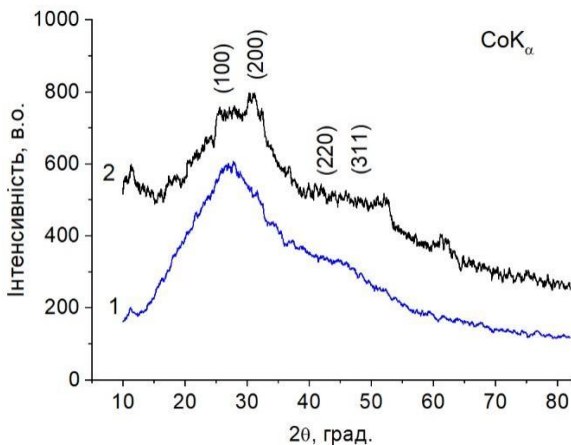


Рис. 4. Рентгенограми кополімеру *n*(АкАм:Ак) (90:10) (1) та нанокompозиту на його основі з вбудованими нанокристалом CdS (2)

Утворення наноструктур напівпровідникових сполук Cd_xS_y у гідрогелевих матрицях підтверджують також і результати енергодисперсійного аналізу (табл. 1). Видно, що гідрогелеві нанокompозити містять обидва елементи: кадмій і сірку. Співвідношення цих елементів у складі

гідрогелів суттєво залежить від щільності структурної сітки вихідної гідрогелевої матриці. Спостерігається зниження співвідношення Cd/S із ростом щільності сітки (кількості МБА, застосованого при синтезі поліакриламід). Цей феномен можна пояснити тим фактом, що іонний радіус катіону Cd^{2+} є значно більшим ніж в аніону S^{2-} , через це при зростанні щільності зшивки гідрогелевої матриці швидкість дифузії катіонів Cd^{2+} падає, більше, ніж для аніону S^{2-} . В результаті, гідрогелева матриця збіднюється катіонами Cd^{2+} , тоді як концентрація аніонів S^{2-} в матриці є менш залежною від її щільності.

Нанокompозитні гідрогелі на основі *n*АкАм з інкорпорованими наноструктурними об'єктами (CdS) є пружними високоеластичними матеріалами, здатними при навантаженні до великих оборотних деформацій (рис. 5), які, до того, ж характеризуються достатньо високою міцністю. Так, при стискувальних навантаженнях до 16,5 кПа їх відносна деформація становить 28–54 % залежно від ступеня зшивки та складу кополімеру без руйнування зразка. При цьому, після зняття навантаження зразки повністю відновлюють форму та розміри, що вказує на формування міцної сітчастої структури, яка не руйнується при навантаженнях.

Їх пружні властивості суттєво залежать від щільності структурної сітки вихідної гідрогелевої матриці (рис. 6). Спостерігається зниження величини відносної деформації зі збільшенням кількості МБА, застосованого при синтезі гідрогелю, тобто з ростом щільності сітки. Утворення густішої сітки, очевидно, зумовлює зростання жорсткості

ті набряклого гідрогелю. При цьому, порівняння отриманих деформаційних кривих гідрогелів з кривими гідрогелів без наночастинок CdS, отри-

маних в аналогічних умовах [21], свідчить, що формування наночастинок CdS в гідрогелевій матриці мало впливає на її пружні властивості.

Таблиця 1

**Співвідношення вмісту Cd та S
в гідрогелевих нанокompозитах на основі кополімеру п(АкАм:Ак (90:10))
за результатами енергодисперсійного аналізу**

№	% МБА	Cd, % мас	S, % мас	Cd, % моль	S, % моль	Cd/S, моль
S1	0,5	92,0	7,8	76,7	23,3	3,3
S2	1,0	92,3	7,3	77,4	22,6	3,4
S3	2,0	87,4	12,6	66,5	33,5	2,0

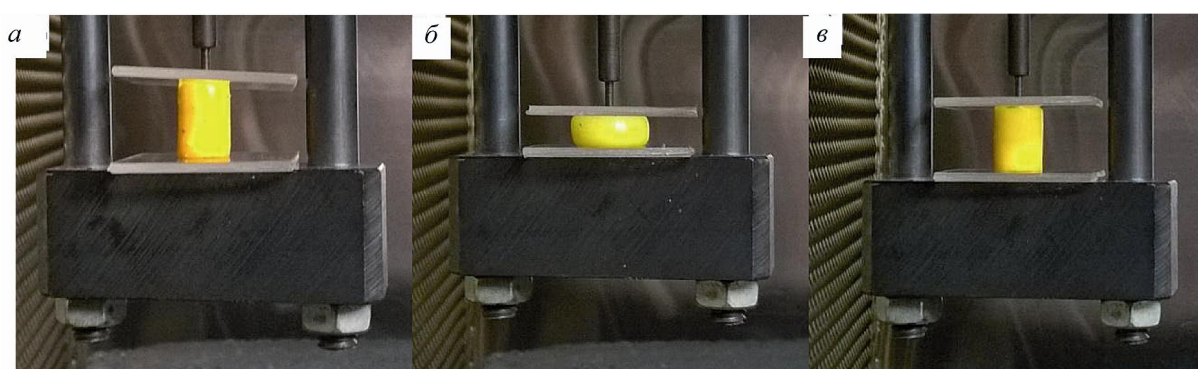


Рис. 5. Зразки нанокompозитного гідрогелю п(АкАм-Ак) (90:10) (S1, $C_{\text{МБА}} = 0,5\%$) з вбудованими НЧ CdS до навантаження (а); при навантаженні $P=19,2 \text{ кН/м}^2$ (б), після розвантаження (в)

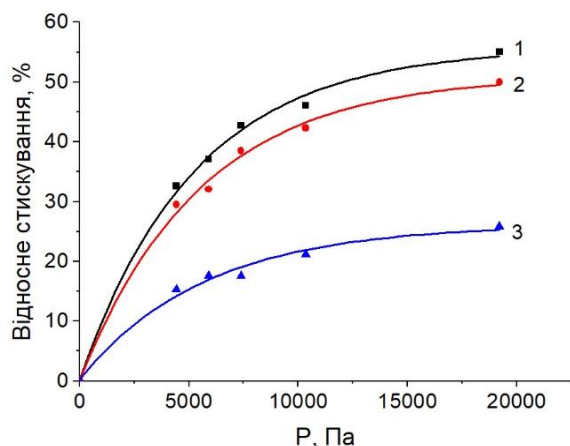


Рис. 6. Залежність відносного стискування нанокompозитних гідрогелів на основі кополімеру п(АкАм-Ак 90:10) та НЧCdS від концентрації МБА ($C_{\text{МБА}} = 0,5\%$ (1), 1% (2), 2% (3))

Таким чином, змінюючи вміст структуруючого агента в реакційній суміші, можна в широких межах варіювати фізико-механічні властивості отриманих нанокompозитних гідрогелів.

Висновки

Розроблено методику та досліджено закономірності синтезу напівпровідникових наночастинок, сформованих *in situ* в гідрогелевих матрицях за рахунок дифузійних потоків структуроутворюючих іонів, стимульованих концентраційними градієнтами. Методами УФ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу підтверджено формування в гідрогелевій матриці наночастинок CdS розміром 3–4 нм, причому розмір НЧ у центральній частині комірки, де зустрічаються дифузійні потоки структуроутворюючих йонів (і, відповідно, є вищою їх сумарна концентрація), є більшим, ніж у крайніх частинах, на 10–15 %. Результати енергодисперсійного аналізу свідчать, що співвідношення Cd/S загалом не відповідає еквімолярному і знижується при збільшенні щільності зшивки полімерної матриці, очевидно через зменшення швидкості дифузії більших за розміром йонів Cd^{2+} в зону реакції. Одержані нанокompозитні гідрогелі на основі пАкАм із інкорпорованими наночастинами CdS є пружними

високоеластичними матеріалами, здатними при навантаженні до великих оборотних деформацій, і характеризуються достатньо високою міцністю. Їх пружні властивості суттєво залежать від щільності структурної сітки вихідної гідрогелевої матриці. При цьому формування наночастинок CdS в гідрогелевій матриці мало впливає на її пружні властивості.

References

- Gaharwar, A. K., Peppas, N. A. Khademhosseini, A. (2014). Nanocomposite hydrogels for biomedical applications. *Biotechnology and Bioengineering*, 111(3), 441–453. doi:10.1002/bit.25160.
- Ha, Y., Shih, H., Munoz, Z., Kemp, A. Lin, C. C. (2014). Visible light cured thiol-vinyl hydrogels with tunable degradation for 3D cell culture. *Acta Biomaterialia*, 10(1), 104–114. doi: 10.1016/j.actbio.2013.08.044.
- Haraguchi, K. (2007). Nanocomposite hydrogels. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(3), 47–54. doi: 10.1016/j.cossms.2008.05.001.
- Gao, F. (ed.). (2012). *Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing.
- Haraguchi, K. Takehisa, T. (2002). Nanocomposite hydrogels: A unique organic–inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/deswelling properties. *Advanced Materials*, 14(16), 1120–1124. doi: 10.1002/1521-4095(20020816)14:16<1120::AID-ADMA1120>3.0.CO;2-9.
- Merino, S., Martín, C., Kostarelos, K., Prato, M. Vazquez, E. (2015). Nanocomposite hydrogels: 3D polymer–nanoparticle synergies for on-demand drug delivery. *ACS Nano*, 9(5), 4686–4697. doi: 10.1021/acsnano.5b01433.
- Rafeian, S., Mirzadeh, H., Mahdavi, H. Masoumi M. E. (2019). A review on nanocomposite hydrogels and their biomedical applications. *Science and Engineering of Composite Materials*, 26(1), 154–174. doi: 10.1515/secm-2017-0161.
- Haraguchi, K., Farnworth, R., Ohbayashi, A. Takehisa, T. (2003). Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N,N-dimethylacrylamide) and clay. *Macromolecules*, 36(15), 5732–5741. doi: 10.1021/ma034366i.
- Haraguchi, K., Takehisa, T. Fan, S. (2002). Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly (n-isopropylacrylamide) and clay. *Macromolecules*, 35(27), 10162–10171. doi: 10.1021/ma021301r.
- Marcelo, G., Lopez-Gonzalez, M., Mendicuti, F., Tarazona, P. Valiente, M. (2014). Poly(N-isopropylacrylamide)/gold hybrid hydrogels prepared by catechol redox chemistry. characterization and smart tunable catalytic activity. *Macromolecules*, 47(17), 6028–6036. doi: 10.1021/ma501214k.
- Chang, C., Peng, J., Zhang, L. Pang, D.-W. (2009). Strongly fluorescent hydrogels with quantum dots embedded in cellulose matrices. *Journal of Materials Chemistry*, 19(41), 7771–7776. doi:10.1039/b908835k.
- Zhang, J. Wang, Z. (2022). Nanoparticle-hydrogel based sensors: synthesis and applications. *Catalysts*, 12, 1096. doi: 10.3390/catal12101096.
- Guo, J., Zhou, B., Du, Z., Yang, C., Kong, L. Xu, L. (2021). Soft and plasmonic hydrogel optical probe for glucose monitoring. *Nanophotonics*, 10(13), 3549–3558. doi: 10.1515/nanoph-2021-0360.
- Guo, M. Jiang, M. (2010). Supramolecular hydrogels with CdS quantum dots incorporated by host-guest interactions. *Macromolecular Rapid Communications*, 31, 1736–1739. doi: 10.1002/marc.201000255.
- Yang, J., Gao, J., Wang, X., Mei, S., Zhao, R., Hao, C., Liu, Y. (2017). Polyacrylamide hydrogel as a template in situ synthesis of CdS nanoparticles with high photocatalytic activity and photostability. *Journal of Nanoparticle Research*, 19, 350. doi: 10.1007/s11051-017-4048-7.
- Thoniyot, P., Tan, M. J., Karim, A. A., Young, D. J. Loh, X. J. (2015). Nanoparticle-hydrogel composites: concept, design, and applications of these promising, multifunctional materials. *Advanced Science*, 2(1), 1400010–1400010-13. doi: 10.1002/advs.201400010.
- Shevchuk, O., Bukartyk, N., Chobit, M. Tokarev, V. (2021). Synthesis and characteristics of cross-linked polymer hydrogels with embedded CdS nanocrystals. *Journal of Polymer Research*, 28, 331. doi: 10.1007/s10965-021-02662-3.
- Dannert, C., Stokke, B. T. Dias, R. S. (2019). Nanoparticle-hydrogel composites: from molecular interactions to macroscopic behavior. *Polymers*, 11(2), 275. doi: 10.3390/polym11020275.
- Wang, C., Flynn, N. T., Langer, R. (2004). Controlled structure and properties of thermoresponsive nanoparticle-hydrogel composites. *Advanced Materials*, 16(13), 1074–1079. doi: 10.1002/adma.200306516.
- Reiss, P., Protiere, M. Li L. (2009). Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small*, 5(2), 154–168. doi: 10.1002/smll.200800841.
- Bukartyk, N. M., Chobit, M. R., Borova, S. H., Nadashkevych, Z. Y. Tokarev, V. S. (2016). Syntez ta vlastyosti karboksyl- i aminovmisnyh hidrogeliv na osnovi akrylamidu. *Bulletin of Lviv Polytechnic National University. Series: Chemistry, materials technology and their applications*, 841, 345–350. <https://science.lpnu.ua/schmt/all-volumes-and-issues/volume-841-2016/sintez-ta-vlastyosti-karboksyl-i-aminovmisnih>.

O. M. Шевчук, Н. М. Букартик, М. Р. Чобіт, О. П. Помилуїко, В. С. Токарев

O. M. Shevchuk, N. M. Bukartyk, M. R. Chobit,

O. P. Pomyliuko, V. S. Tokarev

Lviv Polytechnic National University, Department of Organic Chemistry

**FORMATION AND PROPERTIES OF CROSS-LINKEDPOLYACRYLAMIDE
HYDROGELS WITH CdS NANOPARTICLES**

The new method of obtaining nanocomposite hydrogels with embedded mineral nanoparticles has been proposed. CdS nanoparticles have been synthesized in situ in hydrogel matrix based on the copolymer of acrylamide and acrylic acid under the conditions of diffusion fluxes of Cd^{2+} та S^{2-} structure-forming ions. The formation of CdS nanoparticles in polymeric matrix has been approved by the methods of XRD, energy-dispersive analysis, UV-spectroscopy. The influence of the content of polymer matrix onto physico-mechanical properties of hydrogel has been studied.

Key words: hydrogel; CdS nanoparticles; copolymer; cross-linking; physico-mechanical properties.