TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT CỦA CAO SU BUTADIEN DẠNG LỎNG CÓ HAI NHÓM HYDROXYL ĐẦU-CUỐI MẠCH

Hồ Ngọc Minh*, Chu Chiến Hữu, Đỗ Đình Trung

Tóm tắt: *Cao su butadiene có hai nhóm hydroxyl cuối mạch (HTPB)được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc 1,3-butadien, sử dụng hydropeoxit làm chất khơi mào và tiến hành trong dung môi isopropanol. Các đặc trưng của HTPB được đánh giá bởi sắc ký thẩm thấu gel (GPC), phổ hồng ngoại (FT-IR) và phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR. Ngoài ra, các tính chất nhiệt và nhiệt độ thủy tinh hóa (Tg) của HTPB cũng được nghiên cứu. Các kết thu được cho thấy, HTPB thu được tồn tại ở 3 dạng cấu trúc trong phân tử là cis, trans và vinyl, với khối lượng phân tử trung bình (M_w 2588,89 (g/mol) độ đa phân tán 1,44.*

Từ khóa: HTPB; Polymer hóa gốc; Tính chất.

1. MỞ ĐẦU

Polybutadien có hai nhóm chức hydroxyl đầu-cuối mạch (HTPB) thuộc loại "*telechelic polymer*" được sử dụng phổ biến ở dạng lỏng. Polyme này đặc trưng bởi nhiệt độ thủy tinh hóa thấp, rất khó bị thủy phân, bền vững trong cả môi trường axit và kiềm, có khả năng bám dính tốt lên nhiều nền vật liệu khác nhau và kết hợp được với một lượng lớn chất độn dạng rắn, ngoài ra polybutadien còn có khả năng kỵ nước và cách điện rất tốt. Về độ bền cơ học, đây là một trong số ít polyme duy trì được khả năng đàn hồi cao ở nhiệt độ thấp với độ dãn dài và khả năng hồi phục tốt [1-3]. HTPB được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như: Chế tạo tên lửa, với vai trò làm chất kết dính cho nhiên liệu rắn hỗn hợp [4-6]; polymer nền cho công nghiệp sơn, chất trám và keo dán; Các lại màng đặc biệt trong Y học… [7-10]. Những năm gần đây, vấn đề nghiên cứu tổng hợp ra các loại HTPB chất lượng cao được chú trọng phát triển, do yêu cầu về nâng tầm bắn của các loại tên lửa [11].

Trong công nghiệp HTPB được tổng hợp bằng hai phương pháp chính là trùng hợp gốc và trùng hợp anion 1,3-butadiene [10]. Với trùng hợp gốc, monome 1,3-butadien có thể polyme hóa theo ba cách khác nhau, tạo thành 3 cấu trúc trong sản phẩm là cis, trans và vinyl (hình 1). Tính chất của HTPB bị ảnh hưởng nhiều bởi vi cấu trúc của các đoạn mạch. Sự có mặt của nối đôi trong phân tử khiến HTPB khá nhạy cảm với nhiệt và oxi hóa nhiệt, đồng thời cũng giúp polyme có khả năng khâu mạng không gian và tham gia các biến đổi hóa học khi cần thiết [1, 5]. Do tồn tại đồng thời hai đồng phân cis và trans nên HTPB có cấu trúc dạng zig-zac, vô định hình. Trên thế giới, HTPB được sản xuất ở một số hãng lớn như: Sartomer, Phillips Petroleum Co, S. F. Palopoli Thiokol Corp, Cray Valley của Hoa Kỳ; Petroflex của Brazil; Vikram Sarabhai Space Centre (VSSC) của Ấn Độ; Zibo Qilu Chemicals Co., Ltd và Lanzhou Petrochemical Company của Trung Quốc, với tên thương mại: R-45HTLO, R45HT, R-45M, R-20LM,605E,HTPB R-45M, Liquiflex H, Krasol LBH 2000, 3000 và 5000 [1].

Mặc dù sở hữu những tính chất ưu việt và có nhiều ứng dụng trong quốc phòng, nhưng hiện tại ở Việt Nam có rất ít nghiên cứu về tổng hợp cao su polybutadien (HTPB). Bài báo này trình bày một số kết quả chế tạo HTPB theo phương pháp trùng hợp gốc và các tính chất của sản phẩm tổng hợp được, định hướng sử dụng trong quốc phòng.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Khí 1,3-butadien (Anh) 99,9%: Hydropeoxit 50%: AR, Merck; isopropanol (IPA): 99,9% AR, Sigma Aldrich; Metanol: AR, Sigma Aldrich. Các hóa chất trên được sử dụng

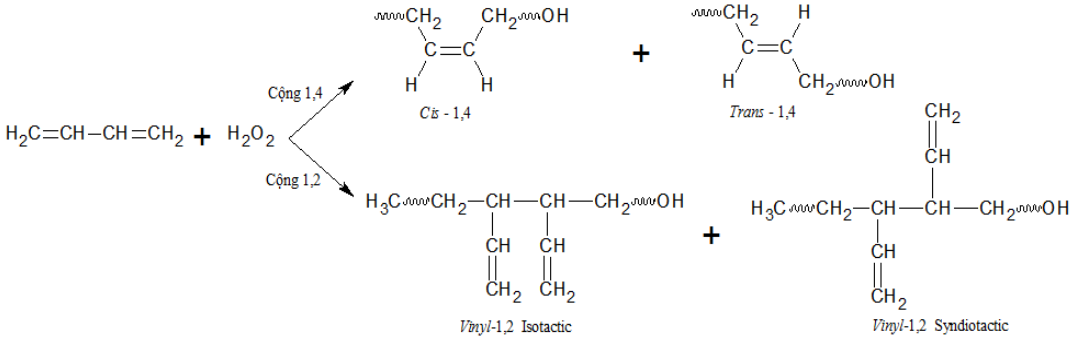
trực tiếp không cần tinh chế lại.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Khối lượng phân tử và độ đa phân tán của sản phẩm HTPB được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC) sử dụng hệ cột Waters 2414, dung môi tetrahydrofuran (THF) tại 25 ^oC với bộ mẫu chuẩn polystyren. Vi cấu trúc của HTPB được xác định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C trên thiết bị BRUKER ADVANCE 500, dung môi DCl_3 tại nhiệt độ phòng. Phổ hồng ngoại FT-IR được ghi trên máy TENSOR II (Brucker), ở dạng màng mỏng. Phân tích nhiệt trọng lượng mẫu được thực hiện bởi thiết bị NETZSCH TG 209F1 Libra trong môi trường khí nitơ, từ 30-500 ^oC với tốc độ gia nhiệt 10 ^oC/min. Phân tích nhiệt vi sai quét (DSC) ghi trên thiết bị NETSCH DSC 204F1 trong khí nitơ, nhiệt độ khảo sát -150 ^oC đến 30 ^oC, tốc độ gia nhiệt 10 ^oC/min. Hàm lượng nhóm hydroxyl trong polyme được xác định bằng phản ứng axetyl hóa nhóm này với lượng dư anhydrit axetic trong pyridin (3h, 100 ^oC), lượng anhydrit dư được thủy phân với nước (lh, 100 ^oC) và chuẩn độ bằng dung dịch KOH trong etanol, chỉ thị phenolphtalein. Hiệu suất phản ứng tổng hợp HTPB được xác định theo lượng khí butadien đã chuyển hóa: $H = M_{tt}/M_{lt}$. Trong đó, H là hiệu suất phản ứng; M_{lt} là lượng sản phẩm tạo thành lý thuyết theo butadien, M_{tt} là lượng sản phẩm tạo thành thực tế sau tinh chế.

2.3. Tổng hợp và tinh chế sản phẩm

Quá trình tổng hợp được thực hiện trong bình phản ứng chịu áp bằng thép không rỉ Series 4560 dung tích 500ml hãng Parr (Mỹ), ban đầu bình được hút chân không rồi nạp đầy khí nitơ, sau đó, thêm 1,3-butadien, isopropanol, dung dịch H_2O_2 50% với các tỷ lệ khảo sát, đậy nắp, bật máy khuấy, nâng nhiệt đến các nhiệt độ xác định, sau khi dừng phản ứng làm nguội hệ đến nhiệt độ phòng, lấy sản phẩm ra cốc, thêm 200ml metanol khuấy đều để kết tủa polyme, lọc rửa bằng metanol 3 lần, rồi đem sấy chân không ở 100 ^oC trong 5 giờ. HTPB sau tinh chế (ký hiệu HTPB.VH) được bảo quản trong bình hút ẩm, để thực hiện các phép phân tích hóa lý tiếp theo. Phản ứng giữa 1,3-butadien và hydroperoxit diễn ra theo hình 1.



Hình 1. *Phản ứng tổng hợp HTPB.VH từ 1,3-butadien và H_2O_2.*

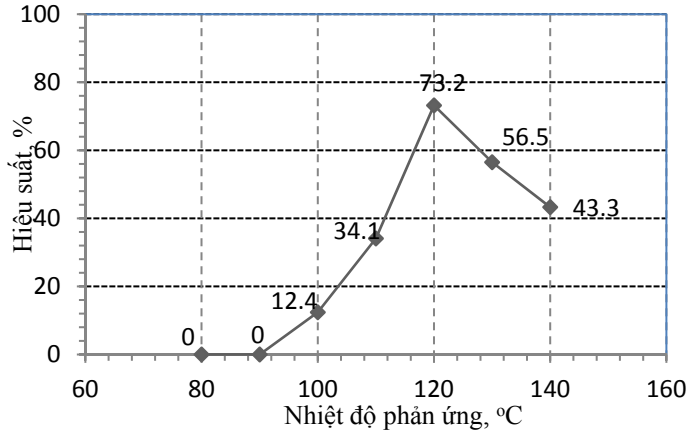
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất tổng hợp, tiến hành cố định tỷ lệ các chất phản ứng 1,3-butadien: H_2O_2: IPA = 100g: 40g: 100g, cho phản ứng liên tục trong 180 phút tại các nhiệt độ khác nhau từ 80 ^oC đến 140 ^oC. Hiệu suất được tính toán theo công thức (1) kết quả được chỉ ra trong hình 2.

Từ số liệu thu được cho thấy, nhiệt độ ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất của phản ứng

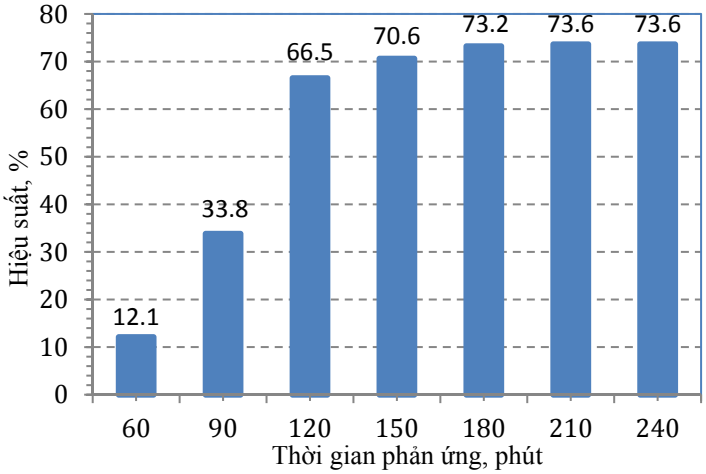
tổng hợp, nhỏ hơn 100 ^oC phản ứng hầu như không xảy ra. Khi nâng nhiệt, hiệu suất tăng dần và đạt cực đại tại 120 ^oC với độ chuyển hóa 73,2%, sau đó có xu hướng chuyển giảm ở nhiệt độ cao và sản phẩm thu được dạng tối màu hơn. Điều này liên quan chặt chẽ đến quá trình tạo thành gốc tự do của hydropeoxit khơi mào cho phản ứng: $H_2O_2 \rightarrow 2HO^*$, quá trình này cần năng lượng hoạt hóa khá lớn nên ở nhiệt độ < 100 ^oC phản ứng chưa xảy ra. Nhiệt độ 120 ^oC là nhiệt độ thích hợp cho quá trình hình thành gốc tự do và phát triển mạch để tạo thành polyme, lớn hơn nhiệt độ này ghi nhận sự tăng áp suất lớn ngay ở giai đoạn đầu phản ứng có thể do H_2O_2 lúc này bị phân hủy nhiệt theo phản ứng: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$ [12] làm tăng áp, giảm hiệu suất, đồng thời, ở nhiệt độ cao còn xảy ra quá trình oxy hóa polyme dẫn đến sản phẩm có màu tối.



Hình 2. *Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng tổng hợp HTPB.VH.*

3.2. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng tổng hợp

Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất được khảo sát khi cố định các điều kiện: nhiệt độ 120 ^oC, tỷ lệ các chất phản ứng 1,3-butadien: H_2O_2: IPA = 100g: 40g: 100g. Kết quả được trình bày trong hình 3.



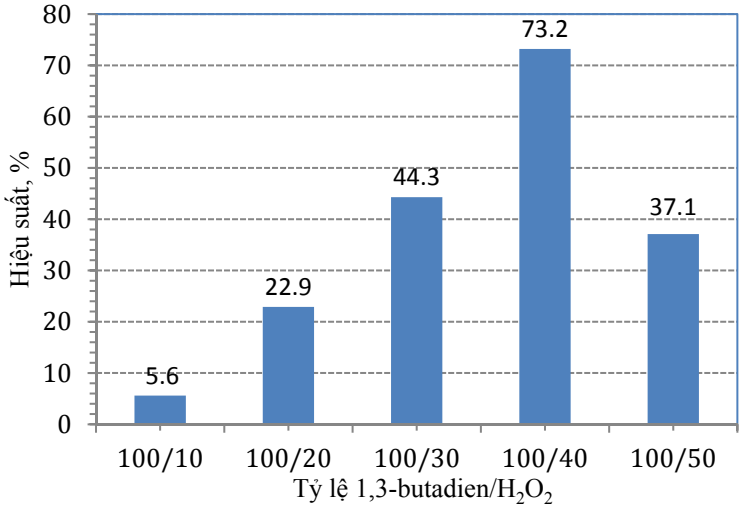
Hình 3. *Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất tổng hợp HTPB.VH.*

Nhận thấy, trong 120 phút đầu, tốc độ phản ứng khá nhanh, tương ứng với độ chuyển hóa đạt 66,5 %, sau 1 giờ tiếp theo phản ứng giảm dần và đạt giá trị ổn định tại thời gian 180 phút, tiếp tục tăng thời gian chỉ ghi nhận sự gia tăng rất nhỏ của hiệu suất (0,4 %) điều này cho thấy, ở giai đoạn đầu nồng độ các cấu tử cao, phản ứng polyme hóa xảy ra nhanh

chóng, sau thời gian này, lượng hydropeoxit tạo gốc tự do đã phân hủy hết nên phản ứng bị hạn chế, không tăng hiệu suất. Sau 180 phút là khoảng thời gian thích hợp để dừng phản ứng tinh chế sản phẩm.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng các cấu tử đến hiệu suất phản ứng

Để xác định ảnh hưởng của tỷ lệ 1,3-butadien: H_2O_2 đến hiệu suất phản ứng, tiến hành cố định các thông số: nhiệt độ (120 ^oC), thời gian phản ứng (180 phút) và IPA. Lượng sản phẩm thu được từ các tỷ lệ 1,3-butadien: H_2O_2 khác nhau được tinh chế rồi xác định hiệu suất. Kết quả được chỉ ra trên hình 4.



Hình 4. *Ảnh hưởng của hàm lượng 1,3-butadien: H_2O_2 đến hiệu suất phản ứng.*

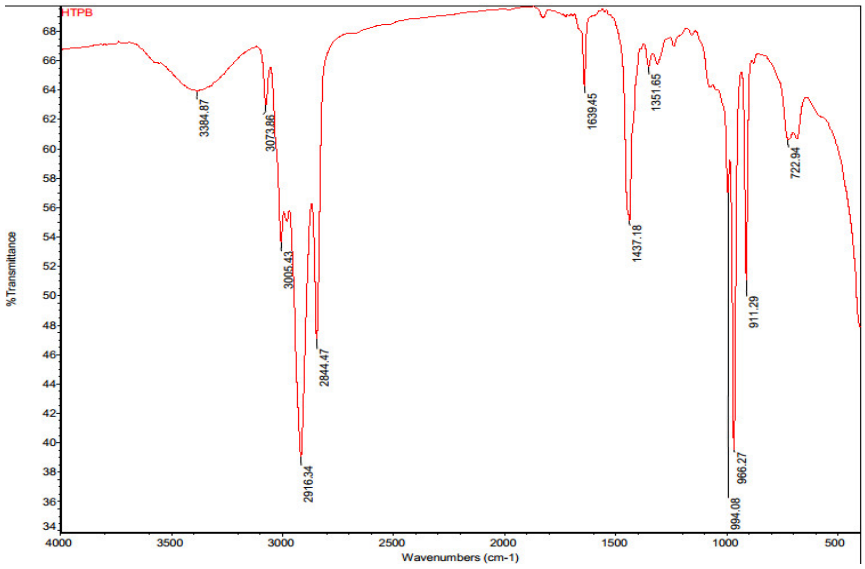
Nhận thấy, hiệu suất phản ứng tăng khi tăng hàm lượng chất khơi mào H_2O_2 trong hỗn hợp, tại 10% H_2O_2 lượng sản phẩm thu được rất ít chỉ đạt 5,6%, đến 40% H_2O_2 hiệu suất đạt giá trị cực đại 72,2%. Tuy nhiên, khi tăng đến 50% hiệu suất lại giảm xuống 37,1% sản phẩm thu được có màu tối. Nguyên nhân có thể do ở nhiệt độ cao (120 ^oC) xảy ra đồng thời hai quá trình phân hủy H_2O_2 tạo ra gốc tự do và tạo thành sản phẩm khí O_2 [12] ở hàm lượng thấp số lượng gốc tự do tạo ra ít nên hiệu suất nhỏ, ở hàm lượng cao có thể phản ứng oxy hóa nối đôi butadien chiếm ưu thế hạn chế quá trình phát trình phát triển mạch hình thành polyme dẫn đến hiệu suất thấp và tối màu sản phẩm. Tại hàm lượng H_2O_2 40% là lượng thích hợp nhất để các gốc tự do tạo ra có thể phát triển phản ứng trùng hợp tạo thành polymer với hiệu suất cao.

3.4. Đặc trưng cấu trúc của sản phẩm cao su lỏng tổng hợp được

Sản phẩm cao su lỏng HTPB.VH sau khi tinh chế, đem bảo quản trong bình hút ẩm rồi tiến hành phân tích xác định các đặc trưng và vi cấu trúc của sản phẩm.

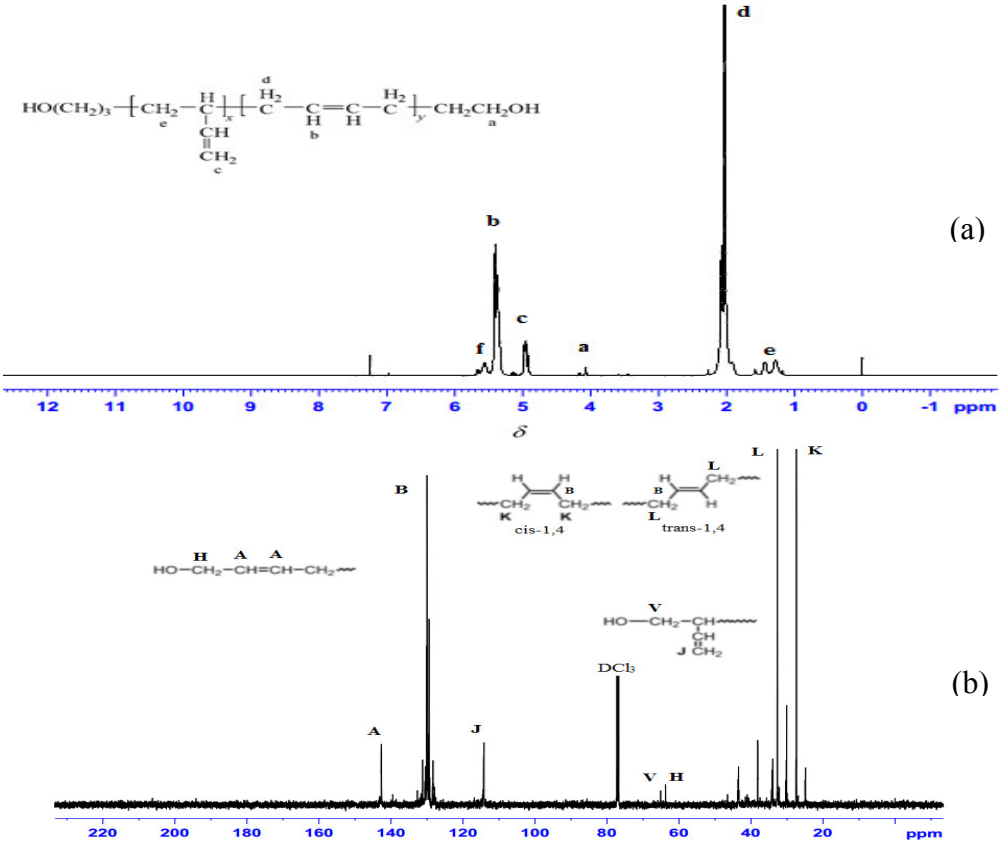
3.4.1. Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của sản phẩm HTPB.VH tổng hợp được trình bày tại hình 5. Kết quả cho thấy, xuất hiện đỉnh hấp thụ tại 3384,87 cm^{-1} đặc trưng cho sự có mặt của nhóm hydroxyl trong polyme. Các đỉnh hấp thụ tại 3005,43 cm^{-1} , 2916,34 cm^{-1} và 2844,47 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của các nhóm *CH* no trong HTPB.VH. Ngoài ra, quan sát thấy dao động của nhóm -*HC=CH*- dạng cis-1,4 tại đỉnh 722,94 cm^{-1}, dạng trans-1,4 tại 966,27 cm^{-1} và dạng vinyl-1,2 tại 911,29 cm^{-1} như tai hình 1 [3,7]. Các đỉnh hấp thụ tại 1437,18 cm^{-1} và 1639,45 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết đôi >*C=C*< trong polyme. Như vậy, với kết quả phân tích phổ hồng ngoại cho thấy, sản phẩm có chứa nhóm hydroxyl trong mạch, không lẫn tạp chất.



Hình 5. *Phổ hồng ngoại của polyme HTPB.VH.*

3.4.2. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân



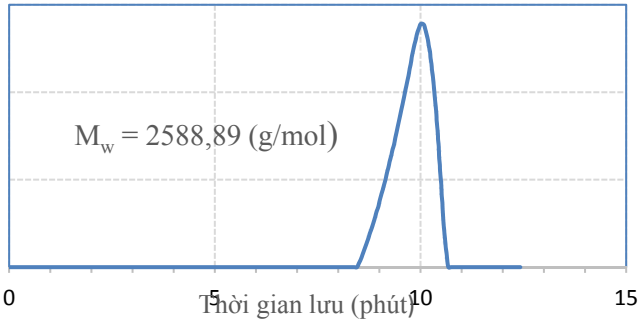
Hình 6. *Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{1}H-NMR (a) và ^{13}C-NMR (b) của HTPB.VH.*

Trên phổ cộng hưởng từ ^{1}H-NMR (hình 6) pic tại 1,2-1,4 ppm đặc trưng cho các proton ở liên kết – CH_2 – trong nhóm 1,2-vinyl vị trí *e*. Pic có cường độ mạnh tại 2,1 ppm là tín hiệu cộng hưởng của các proton liên kết –CH_2- vị trí *d* trong HTPB.VH. Pic tại 4,1 ppm là

của proton trong liên kết chứa nhóm –OH (-CH_2OH) ở vị trí a. Các proton liên kết trực tiếp với cacbon chứa liên kết đôi *C=C* của butadiene có độ chuyển dịch lớn hơn nằm ở 4,9 ppm, 5,4 ppm vị trí *b* và *c*. Tương tự, khi phân tích phổ ^{13}C-NMR cũng cho kết quả đồng nhất, tương ứng với các nguyên tử *C* trong HTPB.VH. Mối quan hệ giữa cấu trúc và độ chuyển dịch hóa học được trình bày trong hình 6. Từ kết quả phổ cộng hưởng từ hạt nhân cho thấy, polyme HTPB.VH tổng hợp được tồn tại đồng thời 2 cấu trúc theo kiểu cộng 1,2 và 1,4 trong phân tử.

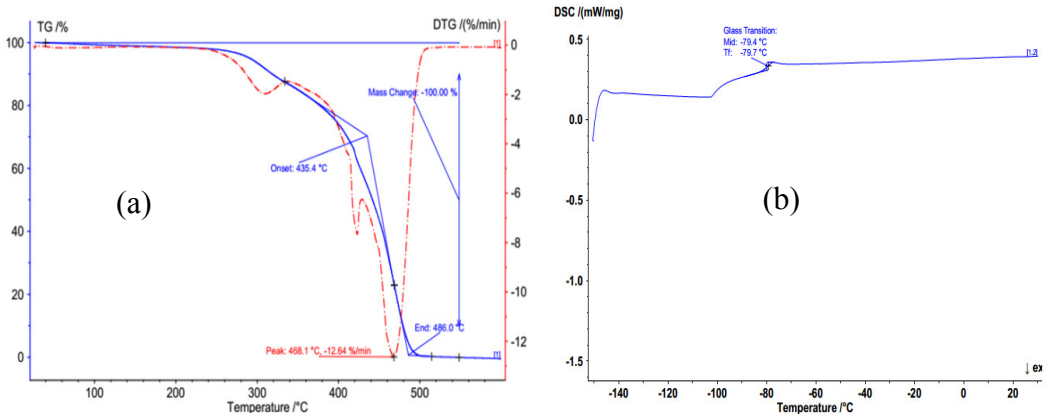
3.4.3. Khối lượng phân tử

Phân bố trọng lượng phân tử của sản phẩm cao su HTPB.VH được đánh giá bằng sắc ký thẩm thấu gel (hình 6). Kết quả cho thấy, mẫu có khối lượng phân tử trung bình trọng M_w là 2588,89 (g/mol), khối lượng phân tử trung bình số M_n=1391,88 (g/mol) với độ đa phân tán (M_w/M_n) có giá trị khá lớn 1,44 nguyên nhân do trong quá trình trùng hợp gốc thường xảy ra đồng thời phản ứng chuyển mạch và kết thúc mạch làm phân bố trọng lượng phân tử ở trong khoảng rộng hơn so với phương pháp trùng hợp ion [3]. Kết quả GPC cho thấy, polyme tổng hợp được tương đương với loại R45M và R45HT của hãng Atochem và loại Liquiflex P, H của hãng Petroflex [1, 2].



Hình 7. *Giản đồ GPC phân bố trọng lượng phân tử của HTPB.VH.*

3.4.4. Phân tích nhiệt



Hình 8. *Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng (a) và nhiệt vi sai quét (b) của cao su HTPB.VH.*

Phân tích nhiệt cao su HTPB.VH được thực hiện trong môi trường khí nitơ khoảng nhiệt độ khảo sát 30-600 ^oC, tốc độ gia nhiệt 10 ^oC/min (hình 8a). Nhận thấy, quá trình phân hủy nhiệt của HTPB.VH chia thành hai giai đoạn khá rõ rệt. Giai đoạn đầu xảy ra trong khoảng nhiệt độ 280-340 ^oC với tốc độ phân hủy tương đối nhỏ, với độ giảm khối lượng của hệ khoảng 20%, quá trình này tương ứng với sự bay hơi của các sản phẩm thấp

phân tử tạo thành trong quá trình trùng hợp như butadien, cyclopenten, xyclohexadien… kết quả này cũng tương đồng với các khảo sát của W.D. Vilar, Ji-ming Chena, Ghorbani [2, 3, 7]. Giai đoạn hai của quá trình phân hủy xảy ra ở 350-500 ^oC, tốc độ phân hủy lớn, tương ứng với quá trình đứt gãy của mạch polyme trong cao su để tạo ra các sản phẩm khí, quá trình này kết thúc ở 500 ^oC với lượng tro bằng không. Chính đặc điểm có nhiệt lượng cháy cao và không còn tro là các ưu điểm rất lớn của HTPB khi được sử dụng làm chất kết dính cho nhiên liệu rắn hỗn hợp của tên lửa.

Nhiệt độ thủy tinh hóa của cao su HTPB.VH được xác định bằng phân tích nhiệt vi sai quét (DSC) với dải nhiệt từ -150 ^oC đến 30 ^oC, tốc độ gia nhiệt 10 ^oC/min (hình 8b). Kết quả chỉ ra, cao su có nhiệt độ T_g khá thấp (-78,4 ^oC), không quan sát thấy pic nhiệt độ nóng chảy của polyme, điều này cho thấy, không tồn tại các vùng tinh thể trong polyme, nguyên nhân có thể do polyme tổng hợp được tồn tại đồng thời 3 dạng đồng phân cis-1,4; trans-1,2 và vinyl-1,2 trong cấu trúc, dẫn đến chúng khó sắp xếp thành các vùng trật tự có tổ chức trật tự .

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công cao su HTPB theo phương pháp trùng hợp gốc với điều kiện phản ứng thích hợp là: 1,3-butadien: H_2O_2: IPA = 100: 40: 100, nhiệt độ 120 ^oC, thời gian 180 phút, hiệu suất thu được của quá trình tổng hợp đạt 73,2%.

Polyme HTPB.VH thu được ở dạng lỏng có khối lượng phân tử trung bình trọng M_w là 2588,89 (g/mol), khối lượng phân tử trung bình số M_n=1391,88 (g/mol) với độ đa phân tán (M_w/M_n) có giá trị khá lớn 1,44 và tồn tại các cấu trúc cis-1,4; trans-1,4; vinyl-1,2 trong phân tử. Polyme có nhiệt độ thủy tinh hóa thấp -78,4 ^oC và tồn tại chủ yếu ở dạng vô định hình, quá trình phân hủy nhiệt xảy ra triệt để ở khoảng nhiệt độ 350-500 ^oC với lượng tro hóa bằng không.

Việc nghiên cứu tổng hợp thành công cao su polybutadien có hai nhóm chức hydroxyl đầu-cuối mạch trong nước cho phép mở rộng ứng dụng của các vật liệu trên cơ sở HTPB trong dân dụng và quốc phòng.

Lời cảm ơn: *Tác giả xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến Viện KH-CNQS đã tài trợ kinh phí cho quá trình thực hiện đề tài.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. P. Santhana Gopala Krishnan, Kavitha Ayyaswamy, "*Hydroxyl-Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and application"*, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry (2013) 50, 128–138.

[2]. W.D. Vilar, S. M. C. Menezes, and L. Akceirud*, "Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene II, Determination of hydroxylated structures and a mechanistic approach for the polymerization"*, Polymer Bulletin 33, 563-570 (1994)

[3]. Ji-ming Chena, Zai-jun Lu, Guang-qin Pa, "*Sythesis of hydroxyl-terminated polybutadiene possessing high content of 1,4-unit via anionic polymerization"*, Chinese Journal of Polymer Science Vol. 28, No. 5, (2010), 715–720.

[4]. Davenas, A. "*Solid Rocket Propulsion Technology"*, Davenas, A., Ed. Pergamon Press: Oxford, UK, 1993.

[5]. Mastrolia, E.J., and Klager, K. (1969) "*Propellants: Manufacture, Hazards and Testing"*, Boyars, C., Klager, K., Eds. ACS, Vol. 88, 122–164.

[6]. Gaur, B.; Lochab, B.; Choudhary, V.; Varma, *"Polymers-Energetic Binders for Solid Rocket Propellants"*. J. Macromol. Sci.-Polym. Rev. 2003, 43: 505-545.

[7]. Ghorbani, M.; Bayat, Y. "*Synthesis and Characterization of Hydroxyl-terminated Triblock Copolymer of Poly(glycidyl nitrate-block-butadiene-block-glycidyl nitrate)*

as Potential Energetic Binder", Polym. Sci, (2015), 57: 654-658.
[8]. Chao, M., and Huang, S. (2005) "*J. Chin. Chem. Soc."*, 52, 287–294.
[9]. Rath, S. K.; Suryavansi, U. G.; Patri, M. "*Polyurethane Sealant Based on Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) Capped with Isophorone Di-isocyanate (IPDI)"*. J. Polym. Mater. 2008, 25: 85-92.
[10]. Zheng, N.; Jie, S. Y.; "*Synthesis, Chemical Modifications and Applications of Hydroxyl-terminated Polybutadiene"*. Prog. Chem. 2016, 28: 665-672.
[11]. Reshmi, S.; Vijayalakshmi, K. P.; Sadhana, R.; George, B. K.; Arunan, E.; Nair, C. P. R. "*Inter Molecular Azide–Diisocyanate Coupling: New Insights for Energetic Solid Propellants"*. RSC Adv. 2015, 5: 50478-50482.
[12]. Abdollahi M., Hosseini A., *"Hydrogen Peroxide"*, Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), 2014, pages 967–970.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF HYDROXYL-TERMINATED POLYBUTADINENE

The hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) was synthesized by radical polymerization of 1,3-butadiene, using hydrogen peroxide as initiator and isopropanol as solvent. The polymers were characterized by GPC, IR and ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR. The thermal properties and glass transition temperature (Tg) of the polymer were also evaluated. The results show that HTPB polymer contain three different structures, namely cis, trans and vinyl in its backbone. The average molecular weight (M_w) is of 2588,89 (g/mol) with polydisperse distribution is 1,86. The functionality of hydroxyl groups approaches 2. This rubber is characterized by low T_g (-78,4 ^{o}C).

Keywords: Hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB); Radical polymerization; Properties.

Nhận bài ngày 13 tháng 01 năm 2020
Hoàn thiện ngày 21 tháng 4 năm 2020
Chấp nhận đăng ngày 12 tháng 6 năm 2020

Địa chỉ: Viện Hóa học-Vật liệu.
*Email: minhquang8188@yahoo.com.